# COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES



# DES SÉANCES

# DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

# COMPTES RENDUS

## DES SÉANCES

## DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

---

### SÉANCE DU LUNDI 7 JUILLET 1952.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT CAQUOT.

---

### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** signale à l'Académie qu'à l'occasion de la Fête Nationale, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 16 juillet, au lieu du lundi 14.

BIOLOGIE. — *Archiannélides des mers indochinoises.* Note de M. **Constantin Dawydoff.**

Le seul représentant de ce groupe d'Annélides, qui figurait jusqu'ici dans l'inventaire de la faune d'Indochine, était *Polygordius epitocus* Dawydoff (1) dont l'apparition sporadique dans le plancton indochinois a été constatée par moi dans ma Note préliminaire (Dawydoff, 1948). D'ailleurs, la présence dans le même plancton des formes larvaires, appartenant indiscutablement à ce genre, n'a laissé en moi déjà, au début de mon activité en Indochine, aucun doute que dans son domaine maritime existent au moins deux espèces de *Polygordius* encore inconnues. Or, mes

---

(1) Cette espèce a été décrite (Dawydoff, 1905) sur le matériel recueilli par moi en 1902 dans la Mer d'Arafura (Nouvelle-Guinée).

études méthodiques sur la population animale hébergée par le sable des plages des baies d'Annam (baies de Nhatrang, de Camranch, de Vung-Ro) ont confirmé pleinement ma supposition. Elles ont démontré que le faciès sablonneux des côtes du Sud-Annam contient au moins une espèce d'une Archiannélide qui nous occupe et que cette espèce ne cadre ni avec les espèces méditerranéennes et atlantiques, ni avec l'espèce japonaise : (*P. ijimai* Izuka). Il s'agit d'une espèce nouvelle pour la science dont la description détaillée sera donnée plus tard.

En outre de cette espèce annamite, apparemment endémique, j'ai constaté la présence dans la faune côtière de l'Indochine encore d'une espèce de *Polygordius*. Il s'agissait cette fois de l'espèce identique avec l'espèce du Japon, *Polygordius ijimai* Izuka. J'ai trouvé, tout d'abord, ce *Polygordius* sur le littoral du Golfe du Tonkin et, ensuite, sur les plages du Nord-Annam et même sur celles de Poulo Condore. Partout en Indochine l'espèce en question paraît être rare et se tient sur les profondeurs dépassant 20 m.

La deuxième forme des Archiannélides, que j'ai trouvée dans les mers indochinoises, c'est *Saccocirrus*. On sait que les eaux du Pacifique japonais hébergent une espèce de ce genre et que cette espèce est identique avec l'espèce méditerranéenne : *S. major* Pierantoni (Tohru Uchida, 1933). En Indochine, j'ai rencontré ce *Saccocirrus* deux fois : premièrement. dans la Baie d'Along (Tonkin) et, deuxièmement, dans le Golfe de Siam (à Sré Umbell), sur l'extrémité opposée du domaine maritime indochinois. Dans ces deux localités, l'espèce en question m'a paru plutôt rare; je n'en ai recueilli que cinq individus en tout.

Le *Saccocirrus major* n'est pas le seul représentant du genre, dont il est question. dans la faune de l'Indochine. En effet, sur les plages de la Baie de Nhatrang, ainsi que sur celles des îles de l'Archipel Poulo-Condore, j'ai eu la bonne fortune de trouver une seconde espèce de *Saccocirrus*, espèce classique (la première qui ait été décrite par l'auteur du genre) *S. papillocercus* Bobretzky. Cette espèce jusqu'ici n'a pas été marquée pour la faune du Japon, mais sa présence dans les eaux indochinoises nous autorise à prévoir qu'elle sera trouvée dans le Pacifique japonais.

Le troisième genre classique du groupe qui nous occupe et que j'ai trouvé en Indochine, c'est *Protodrilus*. J'en possède plusieurs échantillons trouvés sur les plages du Sud-Annam (y compris la plage de Caûda, au pied même de l'Institut Océanographique de Nhatrang). Tous les individus en question appartiennent aussi à l'espèce méditerranéenne : *Protodrilus flavocapitatus* Bobr., sauf un qui présente quelques déviations morphologiques, suffisantes, peut-être, pour créer pour cet individu une espèce nouvelle. Le manque de matériel ne me permet pas, à l'heure actuelle, de résoudre la question.

Enfin, il nous reste à faire mention encore d'un représentant des Archiannélides (ou du groupe qui en est proche). Nous avons en vue les *Dinophilus*. J'ai trouvé au moins deux représentants de ce genre dans le plancton indochinois : une espèce de très grande taille (atteignant 2,5 à 3 mm), l'autre, au contraire, microscopique ne dépassant pas 0,3 mm de long. La première espèce, que j'ai identifiée avec *D. gigas*, a été recueillie non seulement dans le plancton, mais sa présence a été constatée aussi plusieurs fois dans les produits de triage du matériel provenant de l'écrasement de blocs des madréporaires. Ceci prouve qu'à certains moments de son existence, l'animal en question mène la vie des organismes benthiques.

## DÉSIGNATIONS.

MM. **Jean Chazy** et **Gustave Ribaud** sont désignés pour représenter l'Académie à la Cérémonie qui aura lieu à Auxerre, à l'occasion de l'inauguration d'un médaillon à l'effigie de **Joseph Fourier**.

M. **Gabriel Bertrand** est désigné pour représenter l'Académie à la séance solennelle d'ouverture du **IIe Congrès international de Biochimie**, qui aura lieu à la Sorbonne, le 21 juillet 1952.

## CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Martempering. Invention and Early History*, by Richard F. Harvey.

2° Union astronomique internationale. *Congresso mondiale di Astronomia. VIII. Assemblea generale dell' Unione Astronomica Internazionale. Programma preliminare* (Rome, 4-13 septembre 1952).

3° G. Stein S. I. et G. Junkes S. I. *La Specola Vaticana. Nel passato e nel presente.*

4° *Revista de calculo automatico y cibernetica* (Madrid). Año I, n° 1.

5° Deutsche geodätische Kommission bei der Bayerischen Akademie der Wissenschaften. Reihe A : Höhere Geodäsie. *Veröffentlichung*, n° 1.

6° Fisheries Agency, Tokyo. Fishing Boat Series II. *Study of the ultrasonic echo-sounder, fish-finder and its application.*

7° *Acta microbiologica polonica*. Vol. I, n° 1.

FONCTIONS SPÉCIALES. — *Équations intégrales et fonctions de Lamé.* Note (*) de M. **Robert Campbell**, présentée par M. Joseph Pérès.

Il reste à étudier un dernier cas auquel s'applique la méthode exposée et utilisée dans la précédente Note ([1]).

Comme l'a montré M. Lagrange ([2]), les surfaces de révolution les plus générales admettant des harmoniques sont celles dont les méridiennes sont des quartiques bicirculaires (Q) admettant un foyer réel sur l'axe de révolution (elles dépendent de 5 paramètres). Avec les mêmes notations que précédemment, si, dans un plan méridien $\rho=\rho(\eta,\theta)$, $z=z(\eta,\theta)$ désignent une ovale de Descartes d'axe focal $Oz$ et $\rho_1=\rho_1(\eta,\theta)$, $z_1=z_1(\eta,\theta)$ une quartique (Q), les coordonnées $z$, $\rho$, $z_1$, $\rho_1$ sont liées par l'anallagmatie

$$(z+i\rho-l)(z_1+i\rho_1-l_1)=m^2,$$

$l$ et $l_1$ étant des constantes effectivement complexes : $l=\gamma+i\delta$, $l_1=\gamma_1+i\delta_1$. L'explicitation de $\rho_1$ et $z_1$ en fonction de $\eta$, $\theta$ étant compliquée, nous nous contentons de former le noyau $N_1$, qui ne contient pas $z_1$ ; on a

$$\rho_1=\frac{1-2\sigma-2k'^2\tau+k^2(\sigma^2+k\sigma\tau+k^2\tau^2)}{[(z-\gamma)^2+(\rho-\delta)^2](\sigma^2-4\tau)}, \tag{1}$$

où $\sigma=s^2+s'^2$, $\tau=(ss')^2$. Une solution $U_1$ de l'équation de Laplace s'écrit alors

$$U_1=\rho_1^{-\frac{1}{2}}H_1(\eta)T_1(\theta)\cos m\psi,$$

$H_1$ étant solution de l'équation

$$\frac{d^2H_1}{d\eta^2}=\left[\left(m^2-\frac{1}{4}\right)k'^2\,sn^2\eta\,nc^2\eta+A\right]H_1 \tag{2}$$

et $T_1$ se déduisant de $H_1$ par le changement de $\eta$ en $i\theta$.

Les solutions de période $4K$ de l'équation (2) satisferont à une équation intégrale de noyau $\rho_1^{m+\frac{1}{2}}$. Or, l'équation (2) par le changement $\eta+K''=y$ et grâce à la formule : $k'^2\,sn^2\eta\,nc^2\eta=-dn^2(\eta+K'')$ s'écrit

$$\frac{d^2H_1}{dy^2}=\left[\left(m^2-\frac{1}{4}\right)k^2\,sn^2y+A'\right]H_1 \tag{2'}$$

qui n'est autre que l'équation de Lamé.

Les changements de variable $\eta=y-K''$, $i\theta=y'-K''$ transforment donc l'expression $\rho_1^{m+\frac{1}{2}}(\eta,\theta)$ en $\mathcal{M}(y,y')$ qui est un noyau d'équation intégrale

(*) Séance du 30 juin 1952.

([1]) Cf. *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2515.

([2]) Cf. *Acta Mathematica*, 71, 1939, p. 307.

satisfaite par une fonction de Lamé

$$E^{N}_{m-\frac{1}{2}}(y) = \lambda_{N} \int_{0}^{4K} \mathcal{M}(y, y') \, E^{N}_{m-\frac{1}{2}}(y') \, dy'.$$

Ce calcul de $\mathcal{M}$ s'effectue à l'aide d'une formule de Glaisher

$$s^2 = \operatorname{sn}^2 \frac{y - K''}{2} = \frac{k' \operatorname{cn} y - ik}{k' \operatorname{cn} y + ik'^2 \operatorname{sn} y}$$

qui fournit immédiatement $\sigma$ et $\tau$ de (1).

Il est remarquable que l'on retombe sur la même équation (2), dans un problème tout différent et résolu aussi par M. Lagrange ([3]), celui de la recherche des harmoniques des cônes du second degré homofocaux de sommet O. Si l'on pose en effet :

$$x = r \sin\alpha \cos\beta, \qquad y = r \sin\alpha \sin\beta, \qquad z = r \cos\alpha,$$

$\alpha$ et $\beta$ sont tels, pour ces cônes, qu'on peut déterminer deux variables (que pour l'unité des notations nous appellerons encore $\eta$ et $\theta$) en fonction desquelles la quantité $\operatorname{tg}(\alpha/2) e^{i\beta}$ ait même expression que la quantité $z + i\rho$ de la théorie précédente.

L'équation de Laplace admet alors, en $\eta$ et $\theta$, des solutions de la forme

$$V = \begin{Bmatrix} r^{n} \\ r^{-n-1} \end{Bmatrix} N(\eta) \, P(\theta),$$

$N(\eta)$ étant solution de

$$\frac{d^2 N}{d\eta^2} = [n(n+1) k'^2 \operatorname{sn}^2\eta \operatorname{nc}^2\eta + B] N$$

qui est bien de la forme (2) c'est-à-dire de Lamé. Comme on connaît déjà, en $r$, $\alpha$, $\beta$ les solutions de l'équation de Laplace

$$V_0 = \begin{Bmatrix} r^{n} \\ r^{-n-1} \end{Bmatrix} e^{in\beta} \begin{Bmatrix} P^{n}_{n'}(\cos\alpha) \\ Q^{n}_{n'}(\cos\alpha) \end{Bmatrix}$$

($P^{n}_{n'}$ $Q^{n}_{n'}$ étant les fonctions de Legendre) la quantité $V_0$, exprimée avec les variables $\eta$ et $\theta$ d'abord, puis $y = \eta + K''$, $y' = i\theta + K''$ fournit un nouveau noyau symétrique $\mathcal{M}^{\star}(y, y')$ pour une équation intégrale de la forme (3).

Si $k$ devient nul, les quantités $K'$ et $K''$ n'ont plus de sens; les ovales de Descartes ont un foyer réel double, l'équation de Lamé laissée sous la première forme trouvée

$$H'' - \left\{ \left[ m^2 - \left( \frac{1}{4} \right) \right] \operatorname{ns}^2\theta + \lambda \right\} H = 0$$

tend vers celle de Gegenbauer. Les quantités $\rho$ et $z$ deviennent

$$\rho = \frac{2 \sin\theta \sin\theta'}{(\cos\theta - \cos\theta')^2}, \qquad z = \frac{\sin^2\theta + \sin^2\theta'}{(\cos\theta - \cos\theta')^2}.$$

---

([3]) Cf. *Acta Math.*, 79, 1946, p. 1.

Substituées dans $\rho^{m+\frac{1}{2}}$ et $\sqrt{\rho}\, e^{-q^2} J_m(q\rho)$, elles fournissent des noyaux d'équations intégrales pour les fonctions de Gegenbauer, comme on le vérifie en leur appliquant l'opérateur de Ince-Whittaker ([4]).

TOPOLOGIE CARTÉSIENNE. — *Domaines réguliers et domaines normaux.* Note (*) de M. **Tullio Viola**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Comparaison entre les domaines, définis réguliers et étudiés dans deux Notes précédentes, et les domaines sommes de domaines normaux ou autrement déduits des domaines normaux.

1. Cette Note a pour objet de confronter les domaines *réguliers*, que j'ai étudiés précédemment ([1]), avec ceux que l'on rencontre chez d'autres auteurs. Par exemple Courant et Hilbert, dans leur traité bien connu, ont résolu des problèmes relatifs à certaines équations différentielles du type elliptique, se bornant à considérer des domaines obtenus par synthèse, à partir de domaines particuliers d'un type très simple, généralement dits normaux.

Selon M. Picone un *domaine normal* de $S_r$ est défini de la façon suivante. Soit $D_0$ un domaine fermé quelconque, borné et mesurable, dans l'hyperplan coordonné $x_k = 0$ ($k$ quelconque, $1 \leq k \leq r$), et soient $f_1(P)$, $f_2(P)$ deux fonctions continues en $D_0$, telles que $f_1(P) < f_2(P)$ en tout point de $D_0 - \mathcal{F}D_0$. Le domaine fermé $D \subset S_r$, défini par les limitations

$$f_1(P) \leq x_k \leq f_2(P) \qquad P \in D_0,$$

est dit *normal par rapport à l'hyperplan* $x_k = 0$.

La somme d'un nombre fini de domaines normaux, bornés par un nombre fini de portions ouvertes $\Sigma_i (i = 1, 2, \ldots)$ d'hypersurfaces de classe 1, est un domaine fermé $\Omega$, dont la frontière $\mathcal{F}\Omega$ contient, à son tour, certaines portions du même type. $\mathcal{F}\Omega$ est la fermeture de la somme de toutes ces portions. On peut démontrer que le domaine ouvert $A = \Omega - \mathcal{F}\Omega$ est régulier, si et si seulement $\mathcal{F}\Omega$ est hypersuperficiellement mesurable ([2]). Il est facile qu'une telle condition ne se vérifie pas, lorsqu'on effectue une somme de domaines, normaux dans le sens précisé ([3]).

---

([4]) *Proc. Royal Soc. Edinburgh*, 42, 1922-23, p. 1.

(*) Séance du 30 juin 1952.

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2513-2515 et 2585. Les notations des deux Notes précédentes seront conservées dans la suite.

([2]) Nous entendons par là que chacun des produits $\Sigma_i \mathcal{F}\Omega (1, 2, \ldots)$ a une frontière hypersuperficielle de mesure hypersuperficielle nulle sur $\Sigma_i$.

([3]) Il est même possible de résoudre le problème « un nombre $\varepsilon > 0$ étant arbitrai-

2. Les trois exemples suivants donneront une idée suffisamment claire des cas qui peuvent se présenter, en faisant la somme d'un nombre fini de domaines normaux. Ils montreront aussi la différence profonde qui existe entre une telle somme et un domaine *régulier*, suivant notre définition.

$\alpha$. Soient : E un ensemble linéaire parfait, strictement contenu dans l'intervalle $(0, 1)$, partout non dense en $(0, 1)$; $x_2 = \varphi(x_1)$ une fonction définie sur $(0,1)$, pourvue de dérivée première continue, nulle sur E, telle que $0 < \varphi(x_1) < 1$ hors de E; $\Omega$ la somme de trois domaines suivants, normaux en $S_2$ :

$$D_1[-1 \leqq x_1 \leqq 0, \ -1 \leqq x_2 \leqq 1], \qquad D_2[0 \leqq x_1 \leqq 1, \ -1 \leqq x_2 \leqq 0],$$
$$D_3[0 \leqq x_1 \leqq 1, \ \varphi(x_1) \leqq x_2 \leqq 1].$$

Le domaine ouvert $A = \Omega - \mathcal{F}\Omega$ est simplement connexe. $\mathcal{F}A$ est formée de six portions ouvertes de courbes régulières, c'est-à-dire des quatre segments

$$\Gamma_1[-x_1 \leqq 1, \ x_2 = -1], \qquad \Gamma_2[-1 \leqq x_1 \leqq 1, \ x_2 = 1],$$
$$\Gamma_3[x_1 = -1, \ -1 \leqq x_2 1 \leqq 1], \qquad \Gamma_4[x_1 = 1, \ -1 \leqq x_2 \leqq 1],$$

du segment $\Gamma_5[0 \leqq x_1 \leqq 1, \ x_2 = 0]$ et de l'arc $\Gamma_6$ de courbe dont l'équation est $x_2 = \varphi(x_1)\,[x_1 \in (0, 1)]$. Si et si seulement E a une mesure linéaire nulle, A est régulier : dans ce cas les ensembles $N_1$, $N_2$, $N_3$, $N_4$ sont vides, tandis que $N_5 = N_6 = E$ (privé du point 1).

$\beta$. Soient $(u_i, v_i)\,(i = 1, 2, \ldots)$ les intervalles partiels de $(0, 1)$, contigus à E (*voir* $\alpha$); $x_2 = \varphi(x_1)$ une fonction définie sur $(0, 1)$, pourvue de dérivée première continue telle que $0 \leqq \varphi(x_1) < 1$, positive à l'intérieur des intervalles $[u_i, (u_i + v_i)/2]\,(i = 1, 2, \ldots)$, nulle par ailleurs; $\Omega$ défini comme en $\alpha$. Le domaine ouvert $A = \Omega - \mathcal{F}\Omega$ a un ordre infini de connexion. $\mathcal{F}A$ peut s'obtenir en ajoutant une infinité de portions de courbes régulières à l'ensemble des points de E qui ne sont pas isolés du côté droit. Les portions nommées sont les quatre segments $\Gamma_1$, $\Gamma_2$, $\Gamma_3$, $\Gamma_4$ de l'exemple $\alpha$, les segments

$$u_i \leqq x_1 \leqq \frac{u_i + v_i}{2}, \qquad x_2 = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots),$$

et les arcs

$$u_i \leqq x_1 \leqq \frac{u_i + v_i}{2}, \qquad x_2 = \varphi(x_1)\,(i = 1, 2, \ldots).$$

$\mathcal{F}A$ est contenue dans la somme des six portions $\Gamma_1$, $\Gamma_2$, $\Gamma_3$, $\Gamma_4$, $\Gamma_5$, $\Gamma_6$ définies comme à l'ex. $\alpha$. A est régulier si et si seulement E a une mesure linéaire nulle : dans ce cas les ensembles $N_1$, $N_2$, $N_3$, $N_4$ sont vides, tandis que $N_5$ et $N_6$ coïncident tous les deux avec la somme de E (privé du point 1) et de la suite des points $(u_i + v_i)/2\,(i = 1, 2, \ldots)$.

---

rement fixé, construire un domaine $\Omega$, somme d'un nombre fini de domaines normaux, de façon que le rapport entre la mesure hypersuperficielle intérieure de $\mathcal{F}\Omega$ et la mesure hypersuperficielle extérieure, soit plus petit que $\varepsilon$ ».

$\gamma$. Soit A le domaine ouvert formé, en $S_2$, par tous les points intérieurs à l'intervalle carré d'extrêmes [— 1, — 1], [1, 1], exception faite pour les points de l'ensemble linéaire E des exemples $\alpha$, $\beta$. A ne peut être considéré, en aucune manière, comme différence $\Omega - \mathcal{F}\Omega$ (au sens du n. 1) et il est régulier si et si seulement E a une mesure linéaire nulle. $\mathcal{F}A$ est la somme de E (pour $x_2 = 0$) et des quatre portions $\Gamma_1$, $\Gamma_2$, $\Gamma_3$, $\Gamma_4$ des exemples $\alpha$, $\beta$ : elle est contenue dans la somme $\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$, $\Gamma_5$ étant définie comme en $\alpha$, $\beta$. Si A est régulier, les ensembles $N_1$, $N_2$, $N_3$, $N_4$, $N_5$ sont les mêmes que dans l'ex. $\alpha$.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE GLOBALE. — *Variétés pseudokählériennes à courbure de Ricci non nulle; application aux domaines bornés homogènes de $C^n$.* Note de M. **André Lichnerowicz**, présentée par M. Joseph Pérès.

Le groupe d'holonomie homogène restreinte $\sigma_x$ de toute variété pseudokählérienne à courbure de Ricci différente de zéro admet un centre non discret. Un espace homogène G/H (H compact) admettant une métrique kählérienne invariante par G à courbure de Ricci non nulle est symétrique si le groupe $\tilde{H}_0$ linéaire connexe d'isotropie est irréductible. Il en est ainsi pour les domaines bornés homogènes de $C^n$ à $\tilde{H}_0$ irréductible.

1. Soit $V_{2n}$ une variété riemannienne de classe $C^2$ admettant une forme quadratique F de rang $2n$, échangeable avec la métrique et à dérivée covariante nulle dans cette métrique. Une telle variété est dite *pseudokählérienne* (1). D'après l'échangeabilité, il existe des formes locales de différentielles réelles à coefficients complexes $\theta^\alpha$, $\theta^{\alpha^*} = \bar{\theta}^\alpha$ ($\alpha$ et tout indice grec $= 1, \ldots, n$; $\alpha^* = \alpha + n$) telles que

$$ds^2 = 2\sum_\alpha \theta^\alpha \theta^{\alpha^*}, \qquad F = i\sum_\alpha \theta^\alpha \wedge \theta^{\alpha^*}. \tag{1}$$

Les repères correspondants sont dits adaptés à la structure pseudokählérienne. Les éléments géométriques introduits sont relatifs à la connexion riemannienne associée au $ds^2$, mais sont exprimés par leurs composantes relatives aux $\theta^k$ ($k$ et tout indice latin $= 1, \ldots, 2n$). Dans le formalisme d'E. Cartan, les formules fondamentales de la géométrie pseudokählériennne sont

$$\theta^\alpha = \theta^\beta \wedge \pi_\beta{}^\alpha, \tag{2}$$

$$d\pi_\alpha{}^\beta = \pi_\alpha{}^\rho \wedge \pi_\rho{}^\beta + \Omega_\alpha{}^\beta, \tag{3}$$

où les $\pi$ définissent la connexion et les $\Omega$ la courbure. On posera $\pi_\alpha{}^\beta = \gamma_{\alpha k}^\beta \theta^k$ et

(1) Localement kählérienne dans la terminologie du Séminaire Bourbaki, février 1952; *cf.* Lichnerowicz, *Colloque de géométrie différentielle de Louvain*, 1951, p. 99-122; Borel et Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1835, et 234, 1952, p. 2332, notés respectivement BLI et BLII.

l'on observera que la forme quadratique extérieure associée à la courbure de Ricci est donnée par

$$(4) \qquad i R_{\lambda\mu}\theta^{\lambda} \wedge \theta^{\mu *} = -i\Omega_{\alpha}{}^{\alpha} = -d(i\pi_{\alpha}{}^{\alpha}).$$

On voit enfin ([2]) que pour qu'une variété riemannienne $V_{2n}$ soit pseudo-kählérienne, il faut et il suffit que son groupe d'holonomie homogène $\Psi_x$ soit sous-groupe de la représentation réelle de $U(n)$. Si $V_{2n}$ est pseudo kählérienne, son revêtement universel $V'_{2n}$, muni des éléments images réciproques de (1), admet une structure pseudo kählérienne de groupe d'holonomie homogène $\sigma_x$.

2. Supposons que $\sigma_x$ soit sous-groupe de la représentation réelle de $SU(n)$ [nous identifierons $\sigma_x$ au sous-groupe correspondant de $SU(n)$ et dirons brièvement que $\sigma_x$ appartient à $SU(n)$]; sans changer les notations substituons $V'_{2n}$ à $V_{2n}$. On peut alors, sur $V'_{2n}$, se restreindre à des bases complexes ne différant les unes des autres que par des transformations de $SU(n)$. Il en résulte que $\eta = \theta^1 \wedge \ldots \wedge \theta^n$ définit une forme de $V'_{2n}$ à dérivée covariante nulle. Or

$$(5) \qquad \nabla_k \eta_{\alpha_1 \ldots \alpha_n} = -\gamma^{\rho}_{\rho k} \eta_{\alpha_1 \ldots \alpha_n}.$$

On en déduit dans ce cas $\pi_{\rho}{}^{\rho} = 0$ et, d'après (4), la nullité des courbures de Ricci de $V'_{2n}$ ou $V_{2n}$.

Réciproquement supposons nulle la courbure de Ricci. A tout point $x'$ de $V'_{2n}$, il est possible d'associer un voisinage $U_{x'}$ tel que $-i\pi_{\alpha}{}^{\alpha} = d\varphi$ ($\varphi$ scalaire réel). La forme $e^{i\varphi}\theta^1 \wedge \ldots \wedge \theta^n$ de $U_{x'}$ est invariante par les rotations induites par les lacets de $U_{x'}$. Ainsi les rotations de $\sigma_x$ induites par les lacets petits de $V'_{2n}$ appartiennent à $SU(n)$; il en est donc de même pour celles induites par des lassos ([3]) et $\sigma_x$ appartient à $SU(n)$.

Théorème 1. — *Pour qu'une variété pseudo kählérienne admette un groupe d'holonomie homogène restreinte $\sigma_x$ sous-groupe de la représentation réelle de $SU(n)$, il faut et il suffit qu'elle soit à courbure de Ricci nulle.*

A toute transformation du groupe $\sigma_x$ d'une variété pseudo kählérienne quelconque, associons la transformation induite sur la forme $\theta^1 \wedge \theta^2 \wedge \ldots \wedge \theta^n$. On définit ainsi un homomorphisme, de noyau $\sigma_x \cap SU(n)$, du groupe $\sigma_x$ sur un groupe $\Gamma$ qui est soit groupe abélien à un paramètre, soit réduit à l'identité. Si le centre de $\sigma_x$ est discret, c'est la dernière hypothèse qui se produit et la courbure de Ricci est nulle (théorème 1). On a :

Théorème 2. — *Le groupe d'holonomie homogène restreint $\sigma_x$ de toute variété pseudo kälérienne $V_{2n}$ à courbure de Ricci différente de zéro, admet un centre non discret.*

Si $\sigma_x$ est irréductible, la rotation infinitésimale définie par la forme anti-

---

([2]) BLI, théorème 4.

([3]) BLI, § 3.

symétrique F appartient ainsi à l'algèbre de Lie de $\sigma_x$. On sait que tout espace symétrique à courbure de Ricci nulle est localement euclidien; d'où :

COROLLAIRE. — *Le groupe d'holonomie homogène restreint $\sigma_x$ de tout espace hermitien symétrique (non localement unitaire) admet un centre non discret* (4).

3. Soit $V_{2n}$ un espace homogène G/H (H compact) admettant une métrique kählérienne invariante par G à courbure de Ricci non nulle. Supposons de plus le groupe $\tilde{H}_0$ linéaire connexe d'isotropie irréductible (dans le réel). Considérons le revêtement $V^0_{2n}$ de $V_{2n}$ associé à la composante connexe d'isotropie, muni de la métrique image réciproque. $\tilde{H}_0$ *ne peut appartenir à la représentation réelle de* SU($n$). Sinon, il existe une forme de type ($n$, o) invariante par $\tilde{H}_0$ et par suite sur $V^0_{2n}$ une forme différentielle de ce type invariante par G. Si l'on utilise des repères adaptés à G, $\eta = \theta^1 \wedge \ldots \wedge \theta^n$ est la représentation locale d'une telle forme; la dérivée covariante de $\eta$ est aussi invariante par G et est donnée par (5). De l'irréductibilité de $\tilde{H}_0$ résulte, pour $n \neq 1$, $\gamma_{\rho}{}^{\rho}{}_{k} = 0$ et la courbure de Ricci serait nulle. $\tilde{H}_0$ admet ainsi un centre non discret; d'après l'irréductibilité de $\tilde{H}_0$, la rotation infinitésimale définie par la forme F appartient à l'algèbre de Lie de $\tilde{H}_0$ et $V_{2n}$ est un espace hermitien symétrique.

THÉORÈME 3. — *Si un espace homogène* $V_{2n} = G/H$ (*H compact*, $n > 1$) *admet une métrique kählérienne invariante par* G *à courbure de Ricci non nulle et si* $\tilde{H}_0$ *est irréductible,* $V_{2n}$ *est hermitien symétrique.*

Tout domaine borné homogène (5) de $C^n$ peut être envisagé comme espace homogène G/H admettant une métrique kählérienne invariante par G (la métrique de Bergmann) à courbure de Ricci non nulle ($R_{\lambda\mu^*} = g_{\lambda\mu^*}$). On en déduit :

COROLLAIRE. — *Tout domaine borné homogène de* $C^n$ *qui peut être défini comme espace homogène* G/H *tel que le groupe* $\tilde{H}_0$ *linéaire connexe d'isotropie soit irréductible est symétrique.*

## CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la probabilité de l'hypothèse de périodicité.* Note de M. MATTHIAS MATSCHINSKI, présentée par M. Émile Borel.

Dans les Notes précédentes, l'auteur a établi le principe de l'uniformité et a calculé, à l'aide de ce principe, la probabilité d'une hypothèse donnée sous une forme algébrique (1). Ici il applique les mêmes idées au cas d'une hypothèse non algébrique, notamment à l'hypothèse de périodicité (§ 1 et 2, développement de la théorie; § 3 et 4, procédé d'application; § 5, exemple).

1. Soit $AP_{i,\omega_k}(t)$ une fonction périodique avec les extremums

$$\text{extr. } AP_{i,\omega_k}(t) = \pm A,$$

(4) Ceci est aussi une conséquence de BLII.

(5) E. CARTAN, *Abh. Sem. Hamburg*, 11, 1936, p. 116-162.

la fréquence $\omega_k$ et la période $T_k$; soit le symbole de Dyanine : $\Lambda(\alpha, t, \beta) = 1$ pour $\alpha < t < \beta$ et $\Lambda(\alpha, t, \beta) = 0$ pour $t < \alpha$ ou $\beta < t$. Considérons

$$f_{\text{b.d.}}(t) = \sum_{0<i<I} \sum_{0<k<K} \Lambda(\alpha_{i,k}, t, \beta_{i,k}) A_{i,\omega_k} P_{i,\omega_k}(t)$$

constituée des parties des fonctions sus-mentionnées. Si elle est constituée de telle manière que jamais l'une des fonctions constituantes ne se superpose à l'autre [$\Lambda(\alpha_{i,k}, t, \beta_{i,k})\Lambda(\alpha_{j,l}, t, \beta_{j,l}) = 0$; si $i \neq j$ ou $k \neq l$], disons que $f_{\text{b.d.}}(t)$ forme un ensemble bien distribué. Supposant l'uniformité des causes provoquant chacune des $A_{i,\omega_k} P_{i,\omega_k}(t)$ et appliquant le principe de l'uniformité [1], on voit que la probabilité de trouver sur le graphique la fonction de la fréquence $\omega_k$ est proportionnelle à la surface occupée par cette fonction sur le graphique : $W_{\omega_k} = \text{const.} \sum_{0<i<I} l_{i,\omega_k} A_{i,\omega_k}$ où $l_{i,\omega_k}$ est la longueur de la zone occupée par $A_{i,\omega_k} P_{i,\omega_k}(t)$ sur le graphique; évidemment, $l_{i,\omega_k} = N_{i,\omega_k} T_k$ où $N_{i,\omega_k}$ est le nombre des extremums de $A_{i,\omega_k} P_{i,\omega_k}(t)$ compté sur le graphique. Il est visible que $W_{\omega_k}$ s'écrit aussi sous la forme

$$W_{\omega_k \S 1} = M \sum_{0<i<I} N_{i,\omega_k} A_{i,\omega_k} \quad \text{où} \quad M \to 1 : \sum_i \sum_k N_{i,\omega_k} A_{i,\omega_k}.$$

2. Imaginons maintenant que les fonctions et les parties des fonctions $A_{i,\omega_k} P_{i,\omega_k}(t)$, au lieu d'occuper les intervalles isolés : $(\beta_{i,k} - \alpha_{i,k})$ commenceront à élargir leurs zones en pénétrant les unes dans les zones des autres. Dans le cas général les valeurs $W_{\omega_k \S 1}$ commenceront à varier; les probabilités des fonctions $A_{i,\omega_k} P_{i,\omega_k}(t)$ qui deviendront prédominantes augmenteront, alors que celles des autres fonctions diminueront. On ne peut augmenter les probabilités des unes sans diminuer celles des autres, la somme étant toujours égale à 1. Cette remarque nous conduit au théorème :

*En cas d'absence des causes créant la prédominance de certaines fréquences, les probabilités restent identiques à celles exprimées par* $W_{\omega_k \S 1}$.

L'ensemble des fonctions constituantes y correspondant donne une nouvelle fonction $\varphi_{\text{c.p.}}(t)$. Disons que les fonctions $A_{i,\omega_k} P_{i,\omega_k}(t)$ se trouvent dans ce cas en état de « chaos parfait ».

3. Or, il est toujours nécessaire de déterminer le degré de réalisation de cet état hypothétique de chaos parfait. La méthode la plus simple consiste à comparer la valeur donnée par $W_{\omega_k \S 1}$ avec la valeur de la même probabilité calculée à l'aide de quelque autre formule propre à la science à laquelle appartient notre série. Dans la plupart des cas il est possible d'appliquer le raisonnement statistique du type : $W_{\omega_k \S 3} = \text{const.} \exp.\left(-\gamma \sum_i A^2_{i,\omega_k}\right)$ ou

(1) MATSCHINSKI, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1282; 234, 1952, p. 1428.

d'autres formes spéciales. Telle ou telle autre fonction de genre $W_{\omega_k \S 3}$ étant établie, la condition $W_{\omega_k \S 1} = W_{\omega_k \S 3}$ est une condition nécessaire pour que les fonctions constituantes $A_{l,\omega_k} P_{l,\omega_k}(t)$ de $\varphi_{c.p.}(t)$ soient en état de chaos parfait. Il est évident que, théoriquement, cette condition n'est pas suffisante, car il suffit que les fonctions constituantes n'étant pas en état de chaos parfait appartiennent par exemple : soit 1° à un ensemble bien distribué (*voir* § 1), soit 2° à un ensemble caractérisé par la propriété : $A_{l,\omega_k} = \text{const.}\, N_{l,\omega_k}$ etc. Mais pratiquement la condition $W_{\omega_k \S 1} = W_{\omega_k \S 3}$ est suffisante, étant donné que d'après l'allure du graphique ou en se basant sur des raisons physiques on peut toujours éliminer les possibilités spéciales que nous venons de signaler. Enfin l'application se base sur l'idée que d'après l'admission de l'existence de chaos parfait il est possible, pour mesurer des $A_1 : A_2 : A_3 \ldots$ et des $l_1 : l_2 : l_3 \ldots$, de se servir des $A'_i$ (voir *fig.* 1) et des parties de $l_i$ (notamment $\Delta l_i$) facilement observables, ce qui revient à tirer les conséquences : $A_1 : A_2 : A_3 \ldots = A'_1 : A'_2 : A'_3 \ldots$ et $l_2 : l_2 : l_3 \ldots = \Delta l_1 : \Delta l_2 : \Delta l_3 \ldots$ du principe de l'uniformité.

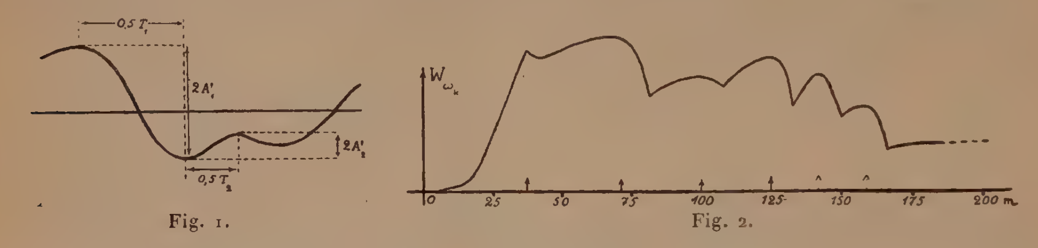


Fig. 1.

Fig. 2.

4. Les possibilités et les domaines d'application de cette théorie simple pour chercher la périodicité sont nombreuses. On peut citer : la géophysique, l'astronomie, la météorologie, etc. Considérons plusieurs séries de faits d'observation données sous la forme de graphiques ou de séries numériques comportant des milliers de nombres. D'abord, on doit démontrer que les causes physiques ou autres du phénomène étudié sont effectivement tellement nombreuses et qu'elles agissent dans un tel désordre que l'hypothèse de chaos parfait ne contredit pas les faits et les lois de la nature. Ensuite, il convient d'appliquer la condition $W_{\omega_k \S 1} = W_{\omega_k \S 3}$ et de s'assurer que les observations ne sortent pas du cadre de cette hypothèse. Enfin, on mesure sur le graphique les $A'_i$ et les $\Delta l_i$ (*fig.* 1) et l'on calcule les $W_{\omega_k}$ d'après $W_{\omega_k \S 1}$ ou $W_{\omega_k \S 3}$. Pratiquement, on peut renverser cet ordre des calculs et commencer par calculer les probabilités $W_{\omega_k} = 0{,}5\,(W_{\omega_k \S 1} + W_{\omega_k \S 3})$. L'admissibilité des nombres obtenus dépendra de la valeur des déviations $\Delta W_{\omega_k} = 0{,}5\,|\,W_{\omega_k \S 1} - W_{\omega_k \S 3}\,|$.

5. Voici un exemple emprunté à la géomorphologie (*fig.* 2). Considérons les distances entre les sommets des dunes de sable. Comme il ressort des mesures [2], la courbe $W_{\omega_k}(\omega_k)$ (qui n'est pas un périodogramme de Schuster-

(2) MATSCHINSKI, *C. R. Soc. Géol., Fr.*, n° 10, 1952, p. 171 (où la figure représente simplement : $W_{\text{énum.}} = \text{const.}\, \Sigma N_l$).

Whittaker) a la forme représentée sur la figure 2. Si les considérations du type décrit dans le paragraphe 3 prouvent que la relation $W_{\omega_k\S1} = W_{\overline{\omega_k}\S3}$ est réalisée, la théorie développée s'applique également. Ainsi les périodes indiquées par les flèches seront les plus importantes parmi les périodes composantes. Les calculs exigés par cette théorie simple sont minimes et hors de toute comparaison avec les calculs extrêmement longs, exigés par les autres théories (Lagrange, Dale, Buys-Ballot, Stokes, Schuster, Whittaker, Labrouste, Oppenheim, Walker, etc.) pour établir la périodicité. Mais il convient de rappeler une fois encore que la théorie ici présentée ne s'applique qu'aux séries satisfaisant à la condition cruciale $W_{\omega_k\S1} = W_{\omega_k\S3}$. Dans tout l'exposé précédent les nombres I et K ont été supposés finis, ce qui suffit pour la pratique; il n'est pas difficile de supprimer cette limitation.

HYDRAULIQUE. — *Régime transitoire dans une conduite forcée munie d'une cheminée d'équilibre, après la fermeture rapide, d'une vanne placée immédiatement à l'aval de la cheminée.* Note (*) de M<sup>lle</sup> **Claire Clarion**, présentée par M. Joseph Pérès.

Ce régime a été étudié théoriquement et expérimentalement suivant les méthodes utilisées et exposées ici même pour l'étude des oscillations propres d'une colonne liquide dans un tube en U.

Les présents résultats qui sont en excellent accord avec les résultats de l'étude sur les tubes en U, généralisent l'expression du facteur d'amortissement et confirment la validité du paramètre de similitude mis en évidence par J. Valensi.

Considérons le circuit suivant réalisé au laboratoire, comprenant un réservoir de grand diamètre, une conduite cylindrique horizontale de rayon $Rc$ et de longueur L, et terminé par une vanne V à fermeture rapide; immédiatement à l'amont de la vanne, une conduite cylindrique verticale de rayon $Rb$ se trouve branchée en dérivation.

Ce circuit représente dans une certaine mesure, quand le réservoir est rempli d'eau qui s'écoule à travers la conduite, la vanne V étant ouverte, une portion de conduite forcée munie d'une cheminée d'équilibre.

Supposons la vanne V ouverte et le régime d'écoulement établi [1], puis fermons brusquement la vanne.

Un mouvement oscillatoire amorti, mis en évidence par le déplacement du ménisque dans la cheminée d'équilibre, s'établit dans le circuit.

J'ai traité théoriquement ce mouvement dans le cas d'oscillations infiniment petites en suivant la méthode exposée ici même à plusieurs reprises [2] pour l'étude du mouvement oscillatoire d'un liquide visqueux et pesant dans un tube en U.

(*) Séance du 30 juin 1952.

(1) La vitesse d'abaissement du niveau de la surface libre dans le réservoir est négligeable vu la faible valeur du rapport : section droite de la conduite, section droite du réservoir.

(2) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 446 et 1695; 230, 1950, p. 1926; 231, 1950, p. 110.

Les résultats du calcul qui sont entièrement confirmés par la mesure de la pseudo-période et de l'amortissement exécutée suivant une méthode précédemment appliquée aux tubes en U conduisent à une expression de l'amortissement et de la période de forme semblable à celle déjà trouvée (*loc. cit.*) dans le cas des tubes en U.

Il est d'abord facile de trouver en écrivant l'équation de conservation de l'énergie et celle de la conservation de la masse, l'expression de la pulsation de l'écoulement du fluide supposé parfait. On a

$$\omega_p = \left( \frac{g}{L\frac{R_B^2}{R_C^2} + H} \right)^{\frac{1}{2}}, \tag{1}$$

avec $g$ accélération due à la pesanteur et H cote du ménisque dans la cheminée d'équilibre au-dessus de l'axe de la conduite lorsque le fluide est revenu au repos après la fermeture de la vanne.

Les mêmes équations appliquées au fluide visqueux permettent alors de trouver l'équation déterminant $\omega/\omega_p$ : prenant pour $v_C$ et $v_B$ (vitesses dans la conduite et dans la cheminée supposées parallèles à l'axe de ces conduites) les expressions

$$\begin{cases} v_C = E_C[J_0(\alpha R_C) - J_0(\alpha r_C)]\, e^{i\omega t}, \\ v_B = E_B[J_0(\alpha R_B) - J_0(\alpha r_B)]\, e^{i\omega t}; \end{cases} \tag{2}$$

avec $\alpha = \sqrt{-i\omega/\omega_p}\sqrt{\omega_p/\nu}$, $E_B$ et $E_C$ des constantes, et portant dans l'équation de conservation de l'énergie en tenant compte de l'équation de conservation de la masse on trouve une équation comprenant un terme en $e^{2i\omega t}$, un terme en $e^{-2i\bar{\omega} t}$ et un terme en $e^{i\omega t}e^{-i\bar{\omega} t}$.

En écrivant qu'elle est satisfaite quel que soit $\omega$, on obtient la condition

$$\left[1 - \frac{2}{\alpha R_C}\frac{J_1(\alpha R_C)}{J_0(\alpha R_C)}\right]\left[1 - \frac{2}{\alpha R_B}\frac{J_1(\alpha R_B)}{J_0(\alpha R_B)}\right] = \frac{\omega^2}{g}\left[L\frac{R_B^2}{R_C^2}\left[1 - \frac{2}{\alpha R_B}\frac{J_1(\alpha R_B)}{J_0(\alpha R_B)}\right] + H\left[1 - \frac{2}{\alpha R_C}\frac{J_1(\alpha R_C)}{J_0(\alpha R_C)}\right]\right]$$

que détermine $\omega$ ou plutôt $\omega/\omega_p$

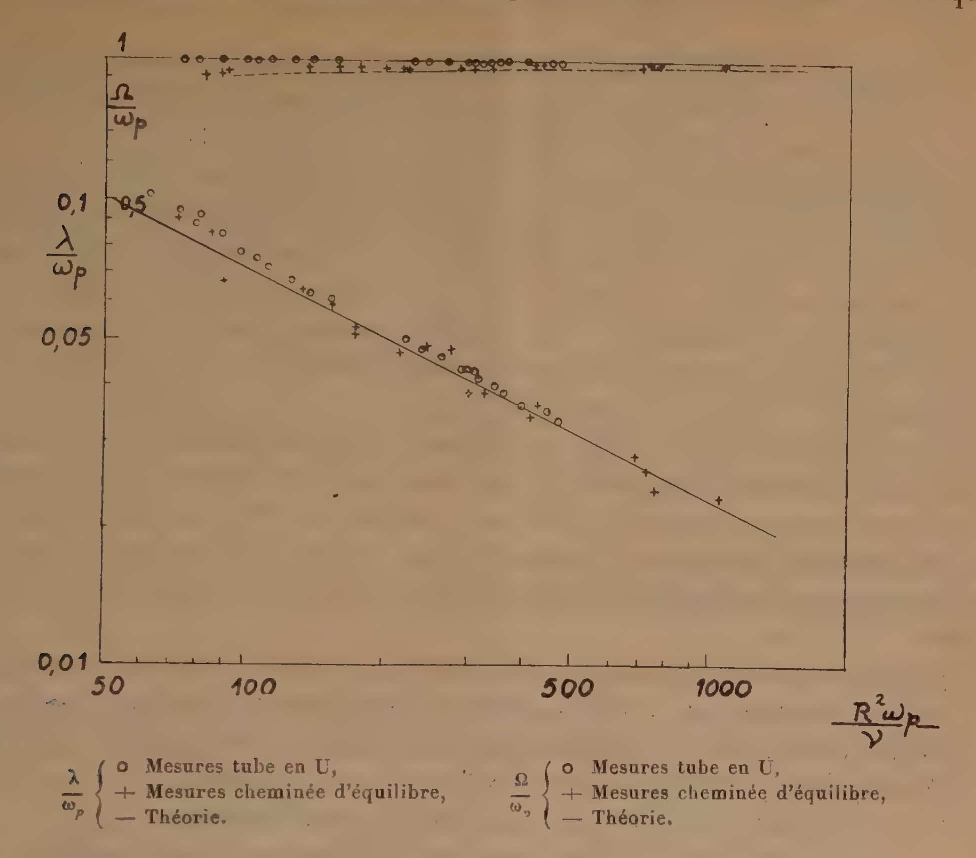
On peut montrer que $\omega/\omega_p$ est fonction uniquement du paramètre $R^2\omega_p/\nu$ avec pour R l'expression :

$$R = R_C \frac{L\frac{R_B^2}{R_C^2} + H}{\frac{L R_B^2}{R_C^2} + H\frac{R_C}{R_B}}. \tag{4}$$

Lorsque le paramètre de similitude est grand, l'expression $\omega/\omega_p$ devient en utilisant les développements asymptotiques :

$$\frac{\omega}{\omega_p} = \frac{\Omega}{\omega_p} + i\frac{\lambda}{\omega_p} = \pm\left[1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\left(\frac{R^2\omega_p}{\nu}\right)^{-\frac{1}{2}}\right] + i\frac{\sqrt{2}}{2}\left(\frac{R^2\omega_p}{\nu}\right)^{-\frac{1}{2}}. \tag{5}$$

La figure permet d'effectuer la comparaison entre la courbe théorique




$\frac{\lambda}{\omega_p}$ { o Mesures tube en U, + Mesures cheminée d'équilibre, — Théorie.

$\frac{\Omega}{\omega_p}$ { o Mesures tube en U, + Mesures cheminée d'équilibre, — Théorie.

et les résultats expérimentaux relatifs aux coefficients $\lambda/\omega_p$ et $\omega/\omega_p$.

MÉCANIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Mesure de la turbulence atmosphérique.* Note (*) de M. **Marc Pélegrin**, présentée par M. Joseph Pérès.

Méthode de mesure des vitesses d'agitation de l'air et obtention, par le calcul intermédiaire de la fonction d'autocorrélation des vitesses d'agitation, d'un spectre de la turbulence au moment et au lieu du sondage. D'autres résultats : grandeur et direction des rafales à un instant donné, corrélation entre les rafales et la température locale sont mis à jour par ces essais.

Une Note précédente [1] indiquait une méthode fondée sur les théories de M. N. Wiener, pour le calcul statistique des systèmes asservis.

L'application de cette méthode au calcul des pilotes automatiques d'avions ou d'engins guidés nécessite la connaissance de données statis-

(*) Séance du 30 juin 1952.

[1] *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 473.

tiques concernant les perturbations extérieures (turbulence atmosphérique).

La méthode proposée consiste en la mesure directe des vitesses d'agitation de l'air à l'échelle macroscopique (ordre de grandeur des longueurs : 0,1 à 100 m, ordre de grandeur des fréquences : 0,05 à 5 Hz).

Un ballon sphérique à masse et volume constants dérive à la vitesse du vent moyen. Les premières expériences ont montré qu'il était impossible de détecter les accélérations auxquelles le ballon était soumis sous l'action des rafales. On a donc considéré le ballon comme un point fixe par rapport au vent moyen pour les mouvements fins de l'atmosphère (0,1 à 10 m) et les vitesses d'agitation étaient mesurées par des détecteurs à fils chauds.

Lors d'expériences récentes (avril-mai 1952), le ballon était équipé de 6 sondes constituées par des fils de platine de 4 ou 6/100 mm de diamètre, chauffés à tension constante; un montage en pont de Wheatstone permettait de mesurer les fluctuations d'intensité dans les sondes. Ces sondes étaient disposées aux extrémités d'un croisillon dont chaque bras avait une longueur de 3,50 m.

Sur deux des bras opposés étaient disposées 4 sondes, 2 à chaque extrémité à 150 ou 300 mm sur la même verticale, montées chacune dans un pont de Wheastone dont le galvanomètre était placé dans un enregistreur. Cette disposition renseigne sur la direction des rafales, par mesure des décalages dans le temps des enregistrements photographiques.

Sur les 2 autres bras étaient disposées 2 sondes de 4/100 montées dans 2 branches d'un *même* pont de Wheastone. Cette disposition a pour but de déceler les rafales locales agissant sur l'une des sondes sans agir sur l'autre.

L'équipement comprenait également un altimètre, un compte-temps, des éléments compensateurs pour minimiser les variations de température ambiante, des organes permettant la récupération (en parachute) de tout le matériel après 20 ou 30 minutes de vol.

Au sol, des pré-étalonnages ont permis de choisir les sondes les plus favorables : fil de 4/100 chauffé au rouge vif (700-800°). La réponse d'une telle sonde montée dans un pont avec un galvanomètre Beaudoin E 611, peut être considérée comme linéaire dans la gamme 3-10 m/s, avec une erreur inférieure à 3 %. Les étalonnages définitifs sont exécutés le jour de l'essai sur le terrain.

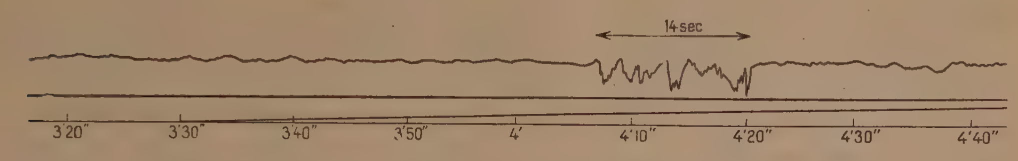
Les premiers résultats portant sur les cinq derniers essais ont été les suivants :

1° Une exploration lente d'altitude (0,50 m/s) a toujours révélé, pour une même direction de vent moyen, des zones de turbulence pratiquement

nulle (vitesses d'agitation inférieures à 0,50 m/s) alternant avec des zones agitées où les vitesses atteignent en général 4 ou 5 m/s.

2° Dans ces zones agitées, les mouvements de l'atmosphère intéressent en général un volume d'échelle linéaire supérieur à 7 m, le pont correspondant aux deux sondes opposées ne se déséquilibre pas.

3° Par contre, au cours de chacun des essais on a enregistré de violentes rafales locales agissant sur l'une des deux sondes précédentes sans agir sur l'autre. La photographie jointe, reproduit une portion de l'enregis-




Turbulence. Mailly, 9 avril 1952. Essai n° 14. Exemple de rafale locale.

trement du 11 février 1952, particulièrement net, d'une rafale locale qui pourrait s'expliquer par la rencontre d'un tourbillon de faible diamètre (5 m maximum).

4° Au cours du vol du 15 mai, le ballon a traversé deux couches de vent de direction différentes. La turbulence fine a été très violente durant les 30 s de transition : vitesses de rafales pouvant atteindre 10 m/s. La turbulence à échelle plus grande (10-100 m) décelée par la variation de vitesse ascensionnelle du ballon a été également enregistrée : elle est passée de 0,80 à 5,50 m/s pendant la transition.

5° Les brusques variations de vitesse de vent indiquées par les sondes de 4/100 correspondent toujours à des variations de température locale, nettement décelées par une sonde constituée par un « fil froid » (fil de 2/100 mm, intensité du courant de mesure inférieure à 1 mA).

6° On peut calculer le coefficient de turbulence de l'atmosphère (au sens de Taylor) à partir de ces enregistrements (calculs en cours).

7° La fonction d'autocorrélation des enregistrements des sondes de 4/100°, puis le calcul de la transformée de Fourier de cette fonction donne le spectre énergétique des modules des vitesses des rafales.

8° On peut enfin dépouiller statistiquement les enregistrements des deux sondes disposées sur une même verticale et en déduire les probabilités composées d'avoir une rafale de composante verticale V à dV près, venant du site *i* à *di* près.

ASTROPHYSIQUE. — *Insuffisance d'une preuve statistique* (¹) *de l'influence de la Lune sur les précipitations atmosphériques.* Note de M. **Willem van der Bijl**, transmise par M. Charles Maurain.

M. Mineur (¹) a cherché s'il existe une corrélation entre le jour J de la Lune et les précipitations atmosphériques. Ses graphiques et conclusions (3 *a*, 3 *b* et 3 *c*) fournissent matière à quelques considérations statistiques.

1° Les croix représentant les quantités observées ont des déviations de la sinusoïde qui sont souvent plus grandes que l'amplitude de la sinusoïde;

2° L'écart type $\sigma$ des hauteurs de pluie journalières est 4,2 mm pour De Bilt (Pays-Bas), calculé pour la période 1901-1950. Or, V. Conrad (²) a montré que l'écart type de la hauteur de la pluie annuelle est proportionel à cette hauteur pour différentes stations. Même si cette proportion n'est pas valable pour les hauteurs journalières, les hauteurs moyennes diffèrent si peu pour Paris, Nantes et De Bilt, qu'il est permis d'égaler les écarts types des trois stations.

Si la pluie est indépendante de la phase lunaire, les hauteurs moyennes de pluie journalières $\bar{h}$ auront un écart type $\sigma_n = \sigma/\sqrt{n}$ selon la loi de propagation des erreurs ($n$ = le nombre des lunaisons). En cas d'une influence lunaire, $\sigma_n > \sigma/\sqrt{n}$. Séparant les cinq croix les plus hautes (= 16 % des trente) et les cinq les plus basses, on garde les moyennes qui sont situées dans l'intervalle $< M - \sigma_n, M + \sigma_n >$. Cette estimation simple donne $\sigma_n = 0{,}15$ mm (Parc Saint-Maur et Nantes).

Les 75 ans utilisés embrassent plus de 900 lunaisons. Prenant $n = 900$ on obtient $\sigma/\sqrt{n} = 0{,}14$ mm.

3° La différence entre la hauteur maximale et la hauteur minimale dans une période de trente jours soit R. La valeur moyenne $\bar{R}$ est pour De Bilt égale à la moyenne des hauteurs maximales mensuelles, parce que chaque mois a au moins un jour sec. $\bar{R} = 15{,}5$ mm (De Bilt, 1897-1949).

En l'absence d'une influence lunaire, le « range » $R_n$ de $\bar{h}$ sera $= \bar{R}/\sqrt{n}$. On trouve que $R_n = 0{,}45$ mm (Parc Saint-Maur) et $R_n = 0{,}6$ mm (Nantes), alors que $\bar{R}/\sqrt{900} = 0{,}51$ mm.

4° Dans une série fortuite $a_i$ le nombre des sommets $a_n (a_{n-1} < a_n > a_{n+1})$ est un tiers du nombre total des observations. Chacune des six séries dans les graphiques consiste en 30 termes. Or, les séries ont respectivement 10, 11, 10, 8, 12 et 10 sommets.

5° Si l'influence de la Lune est réelle, le maximum de la courbe pour la

(¹) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1426.

(²) *Monthly Weather Review*, 69, 1945, p. 5.

probabilité d'un jour sec doit coïncider avec le minimum pour $\hbar$. Cela n'a pas lieu pour Nantes.

6° Le fait que Clermont-Ferrand ne révèle pas d'influence, est opposé au caractère général qu'on attribue à une influence lunaire.

7° Le même s'applique au déplacement de la phase qu'Alger montre relativement à Paris et Nantes.

Ces sept arguments sont tous compatibles avec l'hypothèse de l'indépendance des pluies terrestres de la phase lunaire.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'hypothèse d'un intervalle fondamental et les théories de Darling et Born.* Note de M. **Hans Freistadt**, présentée par M. Louis de Broglie.

Interprétation nouvelle de la théorie de Darling. Justification d'un calcul de différences finies. Spectre de masses propres correspondant.

D'après Darling (¹) la propagation d'une particule élémentaire est un phénomène qui relie entre eux tous les points à un intervalle d'univers $\varpi$ (intervalle du type temps, $\varpi$ troisième constante fondamentale) d'un point d'univers P. En substituant dans les équations d'onde au calcul différentiel un calcul de différences finies, relié au calcul différentiel par un principe de correspondance, on obtient un spectre de masses propres.

1. On peut introduire ce calcul de différences finies d'une manière naturelle. Construisons un opérateur scalaire à différences finies; un tel opérateur équivaut à un opérateur différentiel d'ordre infini. Il ne peut s'agir que d'une fonction transcendante (²) paire d'argument $2\varpi(\partial/\partial x_k)(k=1, \ldots, 4)$. Pour nous guider dans le choix d'un opérateur, nous faisons appel aux idées de réciprocité de Born (³) sous leur forme restreinte.

Posons

$$x_1 = x, \ \ldots, \ x_4 = ct., \qquad \frac{\partial}{\partial x_k} = \left(-\frac{\partial}{\partial x_1}, \ldots, \frac{\partial}{\partial x_4}\right) = iu_k,$$

$$a_k b_k = -a_1 b_1 - \ldots + a_4 b_4, \qquad D^2 = -u^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_k}, \qquad s^2 = x_k x_k = c^2 t^2 - r^2,$$

$$k = \frac{mc}{h} \quad (m \text{ masse propre}), \qquad U^2 = \frac{\partial^2}{\partial u_k \partial u_k}, \qquad z_k = 2\varpi u_k,$$

$$z^2 = 4\varpi^2 u^2, \qquad Z^2 = \frac{\partial^2}{\partial z_k \partial z_k}.$$

L'équation réciproque à l'équation d'onde relativiste de L. de Broglie

(¹) *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 460.

(²) Pais et Uhlenbeck, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 145.

(³) *Rev. Mod. Phys.*, 21, 1949, p. 463,

(équation de Klein-Gordon dite équation d'onde dans la suite) est de la forme $(U^2+4w^2)M=0$ ou $(Z^2+1)M=0$. A l'aide d'un travail de Schrödinger [4], on voit que les solutions à symétrie d'univers sont $M=2J_1(z)/z$ ($J_n$ fonction de Bessel), ce qui suggère l'opérateur cherché. Pour passer d'une équation différentielle à l'équation aux différences finies correspondante, on substitue $1\rightarrow M$; $u_k\rightarrow(w^{-2})(\partial/\partial u_k)M$; $u_iu_k\rightarrow w^{-4}(\partial M/\partial u_i)(\partial M/\partial u_k)$. Il n'y a pas d'équivoque grâce au principe de correspondance de Darling. Ces opérateurs transforment une fonction d'onde locale en fonction d'onde non locale. Pour les fonctions non locales, $\partial/\partial u_k$ joue le rôle d'un gradient dans l'espace des $u_k$. Ainsi une manipulation en calcul vectoriel d'une équation différentielle est encore applicable à l'équation aux différences finies, à condition de se limiter à des opérateurs du premier ordre. Cela suggère que dans les théories apparentées à celles de Born, Yukawa [5] et Darling, les équations fondamentales sont du premier ordre. Notre calcul de différences finies est équivalent à celui de Darling, mais nous interprétons les équations de façon différente.

2. On obtient un spectre discret de masses propres à partir de l'équation d'onde aux différences finies, en se limitant, pour solutions, à des fonctions d'onde satisfaisant à l'équation d'onde différentielle. Les valeurs propres $k_i$ de $k$ sont données par $J_3(2wk_i)=0$, équation proposée sous forme différente par Zilsel [6]. Les fonctions propres dégénérées correspondant à $k_i$ sont solutions de $(D^2+k_n^2)\Psi=0$, $k_n$ étant tel que $2J_2(2wk_n)=wk_iJ_1(2wk_n)$. Nous admettons que la masse propre intrinsèque d'une particule est le $k_n$ qui caractérise sa fonction d'onde ($k_i$ non observable). Il convient d'ajouter la masse électromagnétique *à cette masse intrinsèque* $k_n$. Le spin de chaque famille est donné par la particule neutre que nous assimilons à $k_i$. Notre correction pour masse électromagnétique est purement empirique et basée sur les masses de l'électron, du proton et de la particule chargée $\pi$. Nous admettons que la première valeur propre $k_i=0$ correspond au neutrino, les $k_n$ des fonctions propres dégénérées étant alors les masses des fermions. La valeur de $w$ est déterminée en admettant que la seconde valeur propre est la masse de la particule neutre $\pi$; les $k_n$ correspondants sont alors les masses propres des bosons. On a ainsi $w=1{,}63\ e^2/m_e c^2$ ($m_e=$ masse propre de l'électron), ce qui diffère peu du résultat de Darling. Le nombre de masses du spectre est infini; la différence entre masses successives est environ $140\ m_e$, sauf pour les premières.

3. Nous obtenons ainsi un boson chargé de masse $952\ m_e$; cette valeur est meilleure que celle basée sur l'interprétation de Zilsel, si l'on adopte pour la

---

(4) *Proc. Roy. Irish Acad.*, 47, 1941, p. 1.
(5) *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 219.
(6) *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 557.

particule $\tau$ les valeurs expérimentales de Fowler [7] et Hodgson [8]. Nous obtenons aussi un fermion chargé de masse 222 $m_e$ (particule $\mu$), un fermion neutre de masse 2210 $m_e$, un bosar neutre de masse 800 $m_e$. Ces deux dernières particules sont à rapprocher des particules $V_1^0$ et $V_2^0$ de Armenteros, etc. [9].

La masse du neutron n'est pas contenue dans notre spectre (elle est plus grande que celle de la particule chargée correspondante). Il conviendrait de l'expliquer comme due à un niveau excité. Il faudrait aussi introduire le spin et la charge de façon naturelle, peut-être en les considérant comme quantités réciproques au sens de Born; il faudrait enfin expliquer la stabilité relative des particules.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la réalisation d'une mesure du rapport des chaleurs spécifiques des gaz.* Note de Mme **Madeleine Aubert-Huetz**, présentée par M. Jean Cabannes.

Utilisation d'une méthode d'oscillations forcées pour la mesure du rapport $\gamma$ des chaleurs spécifiques des gaz et vapeurs; ses limites d'emploi; exposé des résultats obtenus.

Nous avons antérieurement signalé l'utilisation d'une méthode dérivée de celle d'Assmann pour la mesure du rapport $\gamma$ des chaleurs spécifiques des gaz [1]. Si l'on considère les oscillations d'un liquide contenu dans un tube en U dont les branches sont terminées par des ballons contenant le gaz d'étude, la théorie montre que

$$\gamma = \frac{K}{P}\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^2 - 1\right] \tag{1}$$

où K est une constante de l'appareil, P la pression de remplissage, $T_0$ et T les périodes propres des oscillations supposées non amorties du liquide, les ballons étant respectivement ouverts à l'air libre et remplis du gaz à étudier.

Un premier perfectionnement proposé par Parodi [2], pour la détermination précise de T et $T_0$, consiste à asservir l'ensemble à un mouvement forcé en plaçant l'appareil sur une plate-forme animée d'un mouvement horizontal rectiligne et sinusoïdal. Mais la pulsation $\Omega$ ainsi imposée doit être stable, connue à $10^{-4}$ près au moins et variable continûment, d'autre part, il faut connaître avec précision, pour chaque $\Omega$ utilisé, l'amplitude A des oscillations

(7) *Phil. Mag.*, **42**, 1951, p. 1040.
(8) *Phil. Mag.*, **42**, 1951, p. 1060.
(9) *Phil. Mag.*, **42**, 1951, p. 1113.

(1) *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 81.
(2) *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 311.

de la colonne liquide. Ces deux obligations nous ont conduite à mettre au point les montages nécessaires suivants.

Une corde métallique peu amortie auto-entretenue sur sa fréquence propre, vibrant dans des champs magnétiques, crée en ses extrémités des différences de potentiel de même fréquence. Un système d'amplification en puissance utilise ces dernières pour alimenter une commutatrice qui fonctionne, après l'accrochage réalisé grâce à son côté continu, en moteur synchrone de pulsation $\Omega$. La stabilité obtenue pendant le temps d'une expérience est de l'ordre de $10^{-5}$. Des variations de poids tenseur, par exemple, permettent les modifications cherchées dans la période du mouvement imposé ([3]).

Pour repérer l'amplitude A des oscillations du liquide à chaque pulsation $\Omega$ imposée, on forme l'ombre de la surface de séparation liquide-gaz en déplacement sur une fente verticale. L'enregistrement s'effectue sur un film à déroulement continu horizontal, placé dans une caméra à obturateur toujours ouvert. Un dispositif stroboscopique élémentaire, synchronisé sur les oscillations, permet de fixer sur le même film l'image d'une base de temps quelconque, un chronomètre au cinquantième de seconde en la circonstance.

Il est alors possible de construire la courbe $A(\Omega)$, donnant l'amplitude des oscillations en fonction de la pulsation $\Omega$ du mouvement imposé. Il nous faut en déduire les périodes T et $T_0$ de l'équation (1). L'élongation $z$ du ménisque, le liquide étant supposé parfait, est donnée par

$$(2) \qquad M\frac{\partial^2 z}{\partial t^2} + 2s\rho g z + s[P_1 - P_2] = mB\Omega^2 \sin\Omega t,$$

où M et $m$ sont respectivement la masse totale et la masse de la branche horizontale de liquide, $\rho$ sa densité, $s$ la section du tube en U, $P_1$ et $P_2$ les pressions du gaz à un instant donné dans les deux ballons, B l'amplitude donnée à la plate-forme horizontale. On montre que, dans ces conditions, la courbe $A(\Omega)$ obtenue a, comme une courbe de résonance classique, son maximum lorsque la fréquence imposée est égale à la fréquence propre du système oscillant.

Si l'on veut tenir compte de la viscosité, à titre correctif, on peut calculer en première approximation, les forces de frottement $p\,\partial z/\partial t$, en les assimilant à celles qui se présentent sur une même colonne soumise à une force d'amplitude constante. On admet, dans ce cas, dans l'ensemble du tube à section circulaire, un profil de vitesses parabolique ([4]) et l'on trouve que $p = 8\pi l\eta$, $l$ longueur moyenne de la colonne et $\eta$ coefficient de viscosité, à condition de supposer aux extrémités des vitesses radiales qui nivellent le ménisque. Dans ces condi-

---

([3]) *J. Phys.*, **12**, 1951, p. 88.

([4]) Richardson, *Proc. Phys. Soc.*, London, **42**, 1929, p. 1.

tions, le maximum de la courbe $A(\Omega)$ est obtenu pour une valeur $\Omega_m$ telle que :

$$\Omega_m^2 = \frac{\omega^2}{1 - 2\varepsilon^2},$$

$\omega = 2\pi/T$ étant la pulsation propre du système libre non amorti avec

$$2\varepsilon\omega = \frac{P}{M} = \frac{8\pi l\eta}{sl\rho} = \frac{8\nu}{R^2},$$

$\nu$, viscosité cinématique, R rayon du tube en U.

L'expérience montre que cette correction est admissible pour un liquide dont la viscosité cinématique est faible; pour le mercure avec $R = 1$ cm et $T = 0,6$ s, on trouve $2\varepsilon^2 = 2,9.10^{-7}$. Une théorie plus rigoureuse est indispensable si l'on se propose de mesurer $\gamma$ à haute température, en adoptant des liquides plus visqueux que le mercure.

La méthode, ainsi mise en œuvre, a conduit à de bons résultats pour les gaz tels que $CO_2$, $N_2$, et aux valeurs suivantes pour les vapeurs d'hydrocarbures à une température de 125°C et à une pression de 76,10 cm de mercure :

benzène : $\gamma = 1,07$; hexane : $\gamma = 1,13$; heptane : $\gamma = 1,06$.

Son amélioration et l'extension de ses applications exigent, comme condition, une théorie du mouvement du liquide supposé visqueux.

ACOUSTIQUE. — *Procédé de mesure absolue de la puissance acoustique d'un flux d'ultrasons dans un liquide, mettant en œuvre la pression de radiation s'exerçant sur une intersurface liquide-gaz.* Note de M. **Charles Florisson**, présentée par M. Georges Darrieus.

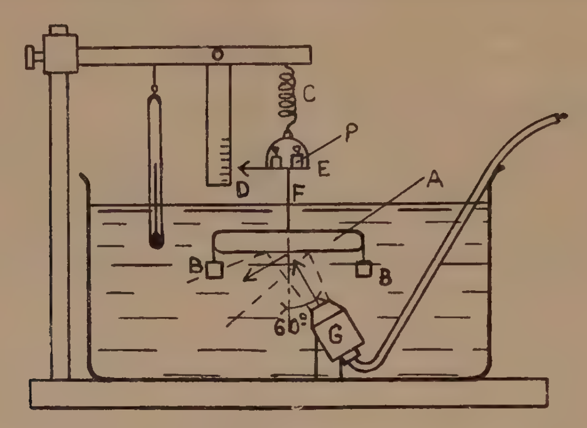
Réalisation expérimentale des conditions de réflexion quasi totale aux limites du milieu liquide pour la mesure absolue de la puissance d'un pinceau d'ultrasons.

La pression de radiation acoustique s'exerçant sur un obstacle est fonction des densités d'énergie des flux incidents et réfléchis, par conséquent du coefficient de réflexion de l'obstacle. Dans le cas d'une intersurface liquide-gaz, on sait que ce coefficient (relatif à l'énergie) est extrêmement voisin de l'unité; par exemple, pour l'eau et l'air il est égal à 0,9987. En milieu indéfini, un flux incident d'ondes planes de section S, normal à la surface et de densité d'énergie E exercera sur celle-ci une poussée $p' = ES$ et le flux réfléchi, de densité 0,9987 E, une poussée $p'' = 0,9987$ ES. La poussée totale sera donc égale à 1,9987 ES, que l'on pourra écrire $P = 2$ ES en commettant une erreur inférieure à 0,001. Si l'angle d'incidence est $\alpha$ on démontre aisément que l'on a $p = 2\,ES\cos\alpha$, qui devient $p = ES$ dans le cas particulier où $\alpha = 60°$.

Nous avons réalisé, sur ce principe, un dispositif permettant la mesure

absolue de la puissance globale du flux d'ondes planes acoustiques émis dans un liquide, par exemple, par un petit projecteur ultra-sonore.

Le dispositif en question est constitué par une cloche plate métallique A, de 10 cm de diamètre et 1 cm de haut, remplie d'air et immergée dans l'eau d'une cuve. C'est l'intersurface horizontale eau-air qui sert d'obstacle totale-




ment réfléchissant. La cloche est lestée par deux contrepoids latéraux rigides B de façon à présenter une flottabilité négative de l'ordre du décigramme, annulée par la tension d'un léger ressort de suspension C. Un repère D définit la position d'équilibre de l'ensemble. Un plateau E est prévu sur la tige de suspension F pour recevoir les poids lors de la mesure. Le projecteur ultra-sonore G est immergé et placé sur un support de telle sorte que le flux émis, très peu divergent, tombe entièrement sur le plan réfléchissant, sous un angle d'incidence moyen de 60°. On fait émettre le projecteur au régime de puissance que l'on veut mesurer. La cloche s'élève et, à l'aide de poids de valeur P, on la ramène dans sa position primitive. Le poids P est la force verticale créée par la pression due au flux global. Si V est la célérité du son dans le liquide, la puissance du projecteur est donc égale à P. V.

Exemple d'une mesure : pour un régime du projecteur nous avons trouvé P = 267 mg (à 3 mg près), ce qui correspond à une puissance acoustique de 3,90 W (température de l'eau : 24° C V = 1482,5 m/s).

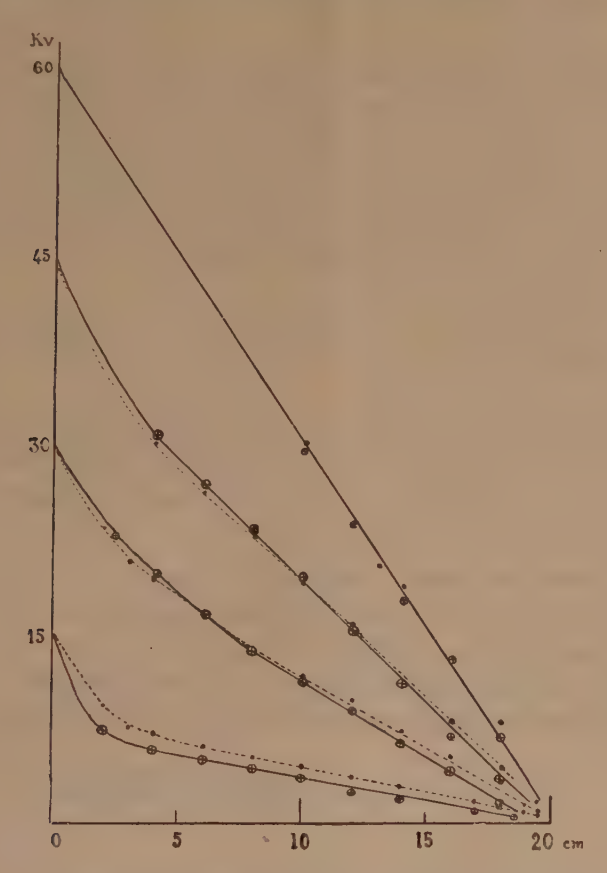
Le radiomètre absolu qui vient d'être décrit sert à étalonner des radiomètres de maniement plus simple, utilisés pour la vérification précise de projecteurs destinés à l'ultrasonothérapie.

ÉLECTRICITÉ. — *Comportement des ions dans les champs électriques forts.* Note de MM. **Marcel Pauthenier** et **René Challande**, présentée par M. Eugène Darmois.

Des recherches en cours nous ont amenés à prolonger dans les champs électriques forts l'étude de la mobilité des ions qui a fait l'objet de nombreux

travaux pour les champs faibles. L'un de nous avait donné des résultats concernant les ions négatifs dans le champ cylindrique en portant le fil axial à 42 500 V [1].

Nous avons utilisé le champ électrique ionisé produit en portant à des tensions pouvant atteindre 75 000 V le fil axial d'un élément de cylindre de 40 cm de diamètre. Les potentiels à l'intérieur du cylindre sont mesurés avec une sonde incandescente reliée à un voltmètre pour haut potentiel. L'isolement du système de mesure doit être particulièrement soigné.




Les potentiels négatifs sont représentés en *traits pleins*.
Les potentiels positifs sont représentés en *pointillés*.
⊗ Points expérimentaux (champ positif). ● Points expérimentaux (champ négatif).

On sait que le champ E est relié au courant d'ionisation par centimètre de longueur $i$ et à la mobilité des ions $k$ par l'expression

$$E=\sqrt{\frac{2i}{k}+\frac{C^2}{r^2}},$$

(1) *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 843.

où $r$ représente la distance du point considéré à l'axe du cylindre. E est le coefficient angulaire de la tangente à la courbe des potentiels à l'intérieur du cylindre $F(r)$. Cette fonction est représentée par les courbes ci-avant tracées expérimentalement et par l'expression théorique déduite de l'équation de Poisson :

$$F(r) = C \operatorname{Log} r + \sqrt{C^2 + \frac{2ir^2}{k}} - C \operatorname{Log}\left(\sqrt{C^2 + \frac{2ir^2}{k}} + C\right).$$

Nous avons obtenu les résultats expérimentaux suivants :

1° A partir d'une tension appliquée au fil de 60 000 V les courbes $F(r)$ peuvent être assimilées à des droites. Cette tension correspond à un champ constant de 3 000 V par centimètre qui est le champ minimum nécessaire au fonctionnement fidèle d'un analyseur électrostatique de fines particules.

2° Dans l'air sec et dans les champs élevés la mobilité des ions reste constante quand le champ varie ; celle des ions positifs restant inférieure à celle des ions négatifs comme l'indique le tableau ci-après.

| Tension du fil. | Champ (volt/cm). | Vitesse des ions (m/s). | $k$. | Tension du fil. | Champ (volt/cm). | Vitesse des ions (m/s). | $k$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| —60 000... | 3 000 | 52 | 1,735 | +60 000... | 3 000 | 48 | 1,575 |
| —62 000... | 3 072 | 54 | 1,74 | +62 000... | 3070 | 49 | 1,58 |
| —70 000... | 3 500 | 61 | 1,74 | +70 000... | 3 500 | 55 | 1,58 |
| —74 000... | 3 700 | 65 | 1,75 | +74 000... | 3 700 | 59 | 1,60 |

Il y a lieu de remarquer que le parcours des ions du fil à la paroi se fait dans le temps maximum de $4 \cdot 10^{-3}$ s pour la tension la plus basse ; les ions peuvent être considérés comme jeunes et de même âge.

3° La mobilité des ions négatifs décroît avec l'humidité. Celle des ions positifs est pratiquement indépendante du degré hygrométrique.

| | Degré hygrométrique. | | |
|---|---|---|---|
| | 0. | 50. | 100. |
| $k^+$.............. | 1,575 | 1,57 | 1,555 |
| $k^-$.............. | 1,735 | 1,68 | 1,53 |

Valeur absolue de la tension du fil : 60 kV.

4° Enfin, la constante C qui intervient dans $F(r)$ diminue quand le champ augmente et prend la même valeur pour les ions positifs et négatifs.

| Tension du fil (kV). | C ions négatifs. | C ions positifs. |
|---|---|---|
| 45.................... | 4,5 | 4,8 |
| 60.................... | 3,3 | 3,3 |

SEMI-CONDUCTIBILITÉ. — *Sur les propriétés semi-conductrices de la molybdénite.* Note (*) de M^lle **Fernande Regnault**, MM. **Pierre Aigrain**, **Claude Dugas**, et **Bernard Jancovici**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons étudié les propriétés et la structure de semi-conducteur du sulfure de molybdène $MoS_2$ (molybdénite) par la mesure de sa conductivité électrique et de son effet Hall à diverses températures entre celle de l'hydrogène liquide et 300° C.

Le tracé (1) du logarithme du nombre de porteurs libres en fonction de l'inverse de la température absolue ne fournit pas toujours des droites, contrairement à la théorie classique de Wilson. D'après Shockley ([1]) cela peut être interprété comme dénotant l'existence des deux types d'impuretés $p$ et $n$, en nombres inégaux en général; le spécimen a le type de l'impureté dominante, mais les niveaux d'énergie de cette impureté dominante sont partiellement vidés, dès le zéro absolu par les impuretés du type opposé. Pour atteindre les énergies d'activation, on ne peut plus utiliser la pente de (1) qui n'est pas constante parce que le niveau de Fermi se déplace alors beaucoup, quand la température varie.

On interprète bien les expériences en étudiant graphiquement ce déplacement du niveau de Fermi en fonction de la température; si $n$ est le nombre de porteurs libres, $\delta$ la distance du niveau de Fermi à la bande de conduction (pour un semi- conducteur de type $n$), on peut calculer $\delta$, connaissant $n$, par

$$n = 2\left(\frac{2\pi m \mathrm{KT}}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\delta}{\mathrm{KT}}}.$$

L'extrapolation au zéro absolu de $\delta$ fournit la valeur de l'énergie d'activation des impuretés $n$. Un traitement analogue s'applique à un semi-conducteur de type $p$.

Les échantillons étudiés possédaient tous un nombre de centres d'impuretés de l'ordre de $10^{18}$ à $10^{19}/\mathrm{cm}^3$.

Les échantillons de type $n$ ont une énergie d'activation de 0,14 eV. Ceux que nous avons étudiés contenaient tous, en nombre moindre, des impuretés de type $p$. Les résultats des mesures pour tous les spécimens $n$ s'interprètent parfaitement avec cette seule énergie d'activation, à toutes les températures. Cette méthode permet d'ailleurs de déterminer avec précision la proportion des impuretés $n$ et $p$. Dans un spécimen contenant $10^{19}$ centres $n$, on peut détecter la présence de $5.10^{14}$ centres $p$.

Les échantillons de type $p$ ont deux niveaux d'impuretés $p$, phénomène

(*) Séance du 23 juin 1952.

([1]) *Electrons and holes in semi-conductors*, Van Nostrand (1951).

très rare; les énergies d'activation de ces deux niveaux sont 0,05 eV ($1,4.10^{16}$ centres par $cm^3$ sur un des spécimens étudiés) et 0,12 eV ($1,7.10^{18}$ centres par $cm^3$ sur le même spécimen). Les spécimens $p$ étudiés ne contenaient pas d'impuretés de type $n$ en quantité décelable. Il faut toutefois remarquer que, à cause de la faible énergie d'activation d'un des niveaux $p$, il faudrait descendre à des températures très basses pour déceler les niveaux $n$ éventuels.

L'existence de deux niveaux $p$ est peut-être due à $1,4.10^{16}$ atomes de soufre en excès, susceptibles de s'ioniser deux fois en $S^-$ puis $S^{--}$, captant successivement un, puis deux trous positifs avec les énergies respectives de 0,05 et 0,12 eV. Il y aurait de plus $1,7.10^{18} - 1,4.10^{16}$ impuretés ordinaires de type $p$ à un seul niveau d'énergie 0,12 eV.

Au sein du semi-conducteur, cette valeur de 0,12 eV joue le même rôle que l'unité Rydbergh pour l'atome d'hydrogène; nous appellerons cette quantité de 0,12 eV, l'unité Rydbergh réduite. Les énergies de fixation de un, puis deux trous par atome de soufre doivent être de l'ordre des deux premières énergies d'ionisation de Ca ou Mg, éléments divalents, mais électropositifs, voisins de S. Ces deux énergies sont de l'ordre 6,5 eV et 13,5 eV, valeurs qui, réduites dans le même rapport que l'unité Rydbergh, deviennent 0,05 eV et 0,12 eV, chiffres trouvés expérimentalement. Il n'y avait pas à attendre un effet important de polarisation du réseau pour modifier les chiffres, la molybdénite étant un composé surtout homopolaire.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Sur les propriétés des lignes à structure périodique.* Note (*) de MM. **Pierre Guénard**, **Oskar Dœhler** et **Robert Warnecke**, présentée par M. Camille Gutton.

Si, dans une ligne à structure périodique infiniment longue (c'est-à-dire telle qu'elle coïncide avec elle-même par une translation égale à un nombre entier quelconque de fois le pas $p$), on envoie de l'énergie d'une fréquence donnée, la distribution du champ électromagnétique le long de la ligne possède également une structure périodique; d'une façon plus précise, les amplitudes complexes des champs en deux points homologues $A_0$ et $A_n$ de deux cellules séparées par $n$ fois le pas sont telles que

$$E_n = E_0\, e^{-jn\psi}.$$

Ces lignes possèdent les propriétés générales des filtres électriques (¹), caractérisés par l'existence de bandes de fréquence $\varepsilon$ dans lesquelles la ligne est susceptible de transmettre de l'énergie. En supposant les pertes nulles le long de la

(*) Séance du 30 juin 1952.

(¹) R. Warnecke, O. Doehler et H. Guénard, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1220.

ligne, à l'intérieur d'une bande passante, $\psi$ est réel. Les variations de $\psi$ avec la fréquence caractérisent la dispersion de la ligne. La vitesse de propagation de l'énergie le long de la ligne vaut

$$v_g = p\,\frac{d\omega}{d\psi}.$$

Les champs le long de la ligne satisfaisant à la condition

$$\mathrm{E}(x, y, z+np) = \mathrm{E}(x, y, z)\,e^{-jn\psi},$$

on peut écrire

$$\mathrm{E}(x, y, z) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} e_k(x, y)\,e^{-j\frac{z}{p}(\psi+2k\pi)},$$

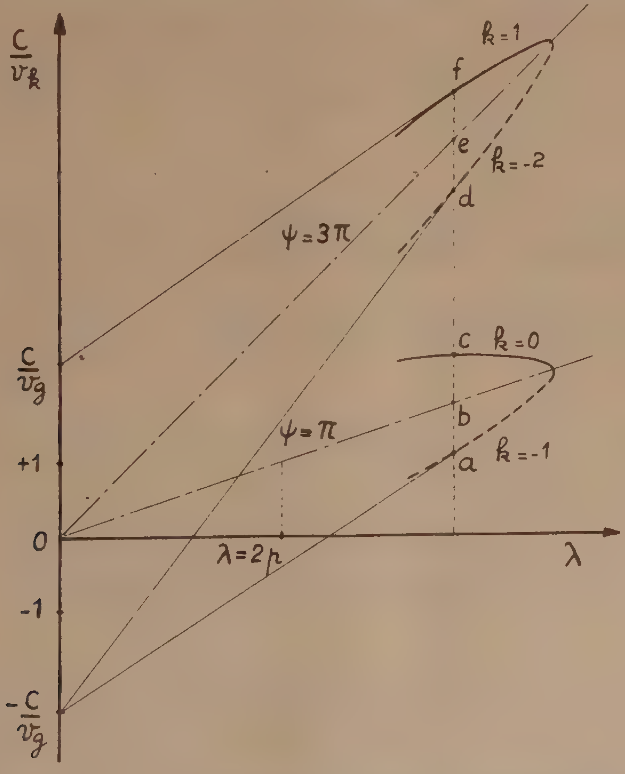
où

$$e_k(x, y) = \frac{1}{p}\int_0^p \mathrm{E}(x, y, z)\,e^{j\frac{z}{p}(\psi+2k\pi)}\,dz.$$

Sous cette forme, le champ dans la ligne apparaît comme étant celui d'une superposition d'ondes progressives de vitesse de phase

$$v_k = \frac{\omega p}{\psi + 2k\pi}.$$

Ces « ondes » n'ont pas d'existence individuelle, les champs correspondants ne




satisfaisant pas aux conditions aux limites sur la surface de la ligne. Lorsque

l'expresssion précédente attribue à $v_k$ une valeur positive c'est-à-dire (si $0 < \psi < 2\pi$) pour $k \geq 0$, la vitesse de phase est de même sens que la vitesse d'énergie; les ondes correspondantes seront appelées « ondes directes ».

Lorsque $v_k$ a une valeur négative ($k < 0$), la vitesse de phase est de sens inverse à la vitesse d'énergie, l'onde correspondante sera appelée « onde inverse ». Les vitesses de phase de ces ondes jouent un rôle important dans l'interaction entre un faisceau électronique et le champ électrique d'une ligne à structure périodique. Il est alors commode de représenter graphiquement les propriétés de la ligne à retard, non pas par la variation de $\psi$ avec la fréquence, mais par les variations du « taux de retard » $c/|v_k|$ avec la longueur d'onde $\lambda$. Sur ce graphique (*fig.* 1) les lignes d'égale valeur de $|\psi|$ sont des droites passant par l'origine et de pente $|\psi|/2\pi p$. Les courbes correspondant à diverses valeurs de $k$ se déduisent de l'une d'entre elles par une construction simple ($ab = bc = de = ef$). Les tangentes aux points de ces diverses courbes correspondant à une valeur donnée de $\lambda$ coupent l'axe des $c/|v|$ en un point d'ordonnée $c/v_g$ pour les ondes directes et $-c/v_g$ pour les ondes inverses. $v_g$ étant au plus égal à $c$, ceci montre que la dispersion $\Delta$ définie comme la variation du taux de retard avec la longueur d'onde $[\Delta = d(c/|v_k|)/(d\lambda/\lambda)]$ peut être positive, négative ou nulle pour les ondes directes, sa valeur positive étant au maximum égale à $(c/v_g) - 1$. Pour les ondes inverses, la dispersion est nécessairement positive et au minimum égale à $(c/v_g) + 1$. Il est compréhensible que la forme de la courbe de dispersion peut être adaptée à son emploi particulier dans un tube électronique UHF par un choix convenable de la structure de la ligne [2].

## PHOTOMÉTRIE. — *Nouveau photomètre visuel pour le ciel nocturne.*

Note de M. **Hubert Garrigue**, présentée par M. Jean Cabannes.

Appareil dérivé des précédents prototypes et présentant plusieurs particularités, dont une source étalon de même répartition spectrale que le ciel nocturne moyen et un montage tropicalisé.

On a réalisé, en 1939, un photomètre pour la lumière du ciel nocturne, au laboratoire danois de Godhavn (Groenland NW) [1].

Depuis, divers prototypes plus évolués ont été mis au point. Le dernier en date, construit pour l'Observatoire de Ksara (Liban), présente de nombreuses améliorations sur les modèles précédents.

---

(2) R Warnecke et P. Guénard, Demande de brevet français, n° provisoire 606 503 du 15 mars 1951; R. Warnecke et O. Doehler, Demande de brevet français n° provisoire 608632 du 23 avril 1951; P. Guénard, R. Warnecke et R. Berterottiere, Demande de brevet français n° provisoire 609 138 du 28 avril 1951.

(1) *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 769.

1° L'appareil proprement dit (dimensions 175 × 120 × 120 mm, poignée articulée de 130 mm) est entièrement métallique. Les détails ont été étudiés pour obtenir un ensemble conservant toutes ses caractéristiques sous tous les climats. Les trois filtres (Wratten 47 C5, 61 N, 24) collés sous verre, sont montés librement dans des châssis métalliques incorporés dans le boîtier et commandés de l'extérieur : ils peuvent être utilisés successivement ou bien escamotés (mesures en lumière totale). Le système étalon est monté dans un boîtier métallique étanche; le coin photométrique, de forme cylindrique est commandé directement par un axe d'acier de 6 mm, tournant dans deux paliers bronze alignés à 0,05 mm près. L'extrémité de l'axe comporte un bouton, un index gradué et une aiguille d'inscription. La lampe, alimentée sous 1,900 V, fournit, après filtrage au moyen de deux verres opalins doucis et d'un écran spécial (Wratten n° 78) une lumière de même répartition spectrale que celle du ciel nocturne moyen : on évite ainsi les erreurs (légères à travers les écrans colorés, plus importantes en lumière totale) dues au phénomène de Purkinjie. L'écran blanc de comparaison, de 77 × 34 mm, situé à 20 cm des yeux (pour profiter du phénomène de myopie nocturne) est en verre opalin douci, muni d'un miroir, collé sur la tranche qui se juxtapose sur la plage à mesurer (pour éviter l'effet d'assombrissement du bord). Un dispositif spécial (tige de 2 mm placée entre l'écran de comparaison et la lampe étalon, portant ombre partielle) permet d'obtenir une brillance uniforme de cet écran. L'intérieur du boîtier est garni de poussière de textile noir fixée sur laque noire glycérophtalique. Des œillères en cuir facilitent les visées; elles sont pourvues de trous d'aération, pour éviter la buée sur les écrans colorés.

2° L'inscripteur de la position du coin comporte une aiguille qui marque un repère sur une bande de papier dont le déroulement est commandé par un bouton à rochet. L'aiguille peut être déplacée par rapport à l'axe, indépendamment de l'index gradué, ce qui permet ainsi d'adapter l'appareil à une gamme très étendue de brillances.

3° La boîte d'alimentation (dimensions 125 × 185 × 55 mm), également métallique est « tropicalisée ». Elle comporte un galvanomètre à faible champ magnétique. Son cadran, noir mat, est muni de deux petits index blancs (pour le zéro et la valeur de 1,900 V) éclairés par une lampe (2 V, 0,05 A) incorporée. Sa précision est ± 0,01 V. Les deux rhéostats permettant l'alimentation de la lampe étalon sous le voltage choisi (1,900 V) l'un de grande résistance, l'autre de résistance 20 fois moindre, sont en constantan pur. Le cordon d'alimentation, reliant la boîte au photomètre de 3 m de long, est à quatre conducteurs : deux d'entre eux relient directement le galvanomètre à l'entrée de la lampe étalon.

Les résultats d'étalonnage montrent une précision accrue par rapport aux modèles précédents : cela est dû à l'extrême précision du montage

métallique, à l'amélioration de la source étalon, à la légèreté (750 g au lieu de 1250 g pour le précédent prototype), à une meilleure adaptation de l'appareil.

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Application du modèle métallique à l'absorption et à la fluorescence de quelques colorants.* Note de M[lle] **Elisabeth Laffitte**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans l'hypothèse du modèle métallique (M. M.) Nikitine et El Komoss [1] ont calculé les fréquences des maxima d'absorption et les moments de transition des colorants polyméthines, puis du bleu de méthylène et de la thionine.

D'une manière analogue, nous avons appliqué la théorie du M. M. à quelques colorants rapportés dans le tableau I et qui dérivent tous d'un même squelette plan anthracénique.

1° *Absorption.* — Nous avons mesuré la longueur d'onde des maxima d'absorption de ces colorants, d'une part en solution solide dans le plexiglass (bande visible seulement), d'autre part en solution dans la monochlorhydrine du glycol (bande visible et bandes ultraviolettes). La bande visible ayant même fréquence dans le plexiglass et dans la monochlorhydrine, nous avons adopté dans ces deux solvants le même état d'ionisation, correspondant au pH de la monochlorhydrine.

A partir de la valeur expérimentale $\lambda_1$ du maximum d'absorption de la première bande, nous avons déterminé, outre le paramètre $\varepsilon$ de la théorie du M. M., la valeur des maxima d'absorption des autres bandes. Nous avons attribué à la fluorescéine 10 électrons métalliques (électrons $\mu$); pour les autres corps, nous y avons ajouté le doublet de l'azote non ionisé. On voit (tableau I) que l'accord entre les valeurs calculées et mesurées est satisfaisant, si l'on considère les approximations de la théorie.

Nons avons trouvé pour la fluorescéine en solution dans la monochlorhydrine (et aussi dans l'alcool) deux bandes d'absorption dans le visible : 485 et 454 m$\mu$; cette dernière correspond à la bande trouvée dans le plexiglass (450 m$\mu$) légérement décalée. On peut attribuer ces deux bandes à deux formes isomériques (dont une seule subsiste dans le plexiglass) correspondant à deux valeurs différentes du paramètre $\varepsilon$. Les bandes UV trouvées peuvent se rattacher, l'une à la bande de tête 485, l'autre à 454 m$\mu$.

Les bandes expérimentales à 300 m$\mu$ (fluorescéine) et 355 m$\mu$ (rhodamine B) dues au noyau benzénique substituant (bandes « extérieures ») ne sont évidemment pas à envisager ici.

---

(1) S. Nikitine, *Journ. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 614; 48, 1951, p. 37; 49, 1952, p. 175; S. Nikitine et S. G. El Komoss, *Journ. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 798; 48, 1951, p. 44; S. G. El Komoss, *Thèse*, 1952, Université Farouk I, Égypte.

TABLEAU I.

| Colorant. | Euchrysine. | Trypaflavine et jaune d'acridine. | Fluorescéine. | Rhodamine B. |
|---|---|---|---|---|
| λ (mμ) expérimentales..... | 505, 295, 270 | 465, 265 | 485, 250<br>454, 230 | 557, 305, 261 |
| λ (mμ) calculées)......... | 505, 275, 235 | 465, 252, 216 | 485, 268<br>450, 248 | 557, 302, 259 |
| ε....................... | 0,15 | —0,26 | —1,2<br>—0,8 | 0,6 |
| $p_0$ calculé ................ | 0,44 | 0,44 | 0,44 | 0,46 |
| $p_0$ mesuré................ | 0,43 | 0,43<br>0,42 | 0,43 | 0,44 |

II. *Fluorescence.* — L'oscillateur spatial de Jablonsky ([2]), identique pour l'absorption et l'émission, se réduit ici à deux composantes parallèles à $Ox$ et $Oy$ (nous avons pris $Ox$ suivant le grand axe de la molécule). On peut caractériser l'anisotropie de cet oscillateur par le rapport $\alpha$ des carrés des moments de transition correspondants $\mathcal{M}_y$ et $\mathcal{M}_x$ et en déduire la polarisation fondamentale $p_0$ de la fluorescence

$$p_0 = \frac{1+\alpha^2-\alpha}{2[1+\alpha^2+1,5\alpha]}. \tag{1}$$

Nous avons calculé $\mathcal{M}_y$ et $\mathcal{M}_x$ en expliquant la bande de fluorescence par la transition électronique inverse de celle qui rend compte de la bande d'absorption dans le visible. Parmi les trajets possibles pour les électrons $\mu$ nous avons choisi le plus dissymétrique. Nous avons calculé $\alpha$ en adoptant $\varepsilon = 0$ pour l'euchrysine, la trypaflavine, le jaune d'acridine, $\varepsilon = -1$ pour la fluorescéine et $\varepsilon = 0,6$ pour la rhodamine B. Les valeurs de $p_0$ calculées à partir de la formule (1) sont en bon accord avec les valeurs mesurées dans nos échantillons de plexiglass (tableau I).

Le circuit des électrons $\mu$ comporte une part d'arbitraire et devra sans doute être complété dans certains cas pour tenir compte des ramifications possibles; il n'en reste pas moins que l'anisotropie de l'oscillateur, calculée dans l'hypothèse du M. M., rend compte de la polarisation fondamentale $p_0$ de la fluorescence.

---

([2]) *Z. Phys.*, 96, 1935, p. 238 et *Act. Phys. Polonica*, 5, 1936, p. 271.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des spectres* $\beta^-$ de ${}^{90}_{39}Y$, ${}^{91}_{39}Y$, ${}^{142}_{59}Pr$, ${}^{86}_{37}Rb$. Note de MM. **Jean Moreau** et **Jean Perez y Jorba**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

A l'aide du spectromètre $\beta$ (1) à champ uniforme du Commissariat à l'Énergie atomique, nous avons étudié la forme des spectres $\beta^-$ de ${}^{90}_{39}Y$, ${}^{91}_{39}Y$, ${}^{142}_{59}Pr$, ${}^{86}_{37}Rb$ et nous avons fait la détermination de l'énergie maximum des spectres.

Dans le cas des transitions permises, H élément de matrice de l'hamiltonien de perturbation ne dépend pas de l'énergie W de la particule émise et le diagramme de Fermi est linéaire. Pour les transitions interdites, H dépend de l'énergie de la particule émise et le diagramme de Fermi n'est plus linéaire; des coefficients de correction calculés (2), fonction de l'énergie, permettent de rendre la représentation linéaire pour ces transitions interdites.

Les transitions étudiées sont des interdictions de premier ordre qui présentent un changement de parité et un changement de spin égal à 2 (3). Le coefficient de correction calculé pour ces transitions est approximativement

$$a = W^2 - 1 + (W_0 - W)^2,$$

W, énergie totale de la particule et $W_0$, énergie maximum totale de la particule (en unités $m_0 c^2$).

${}^{90}_{39}Y$ — 61 h. — Plusieurs déterminations de l'énergie limite ont déjà été faites, les valeurs trouvées sont en général comprises entre les valeurs 2.180 MeV $\pm$ 0,007 de L. M. Langer et H. C. Price (4) et 2,350 $\pm$ 0,030 de W. E. Meyerhof (5).

Il nous a paru intéressant de faire une nouvelle détermination de l'énergie limite. Nous avons utilisé du ${}^{90}_{39}Y$ séparé par précipitation à l'état d'hydroxyde d'une solution en équilibre de ${}^{90}_{38}Sr \xrightarrow{\beta^-} {}^{90}_{39}Y$. (La séparation chimique a été faite par le Service de Chimie Appliquée).

Une source de quelques microcuries a été préparée par dépôt d'une goutte de solution sur un support de formvar de 0,04 mg/cm².

L'application du coefficient de correction donne bien une droite pour le diagramme de Fermi. Nous trouvons pour l'énergie maximum déterminée par la fin de la droite de Fermi :

$$E_0 = 2{,}270 \pm 0{,}020 \text{ MeV}.$$

---

(1) P. Bretonneau et J. Moreau, *Spectromètre β à champ uniforme* (article à paraître au *Journal de Physique*).

(2) E. J. Konopinski, *Rev. Mod. Phys.*, **15**, 1943, p. 209.

(3) M. G. Mayer, S. A. Moszkowski et L. W. Nordheim, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 1951, p. 315.

(4) *Phys. Rev.*, **76**, 1949, 186 (A), **76**, 1949, 454 (A) et **76**, 1949, p. 641.

(5) *Phys. Rev.*, **74**, 1948, p. 621.

$^{91}_{39}Y$ — 60 jours. — L. M. Langer et H. C. Price Jr [6] ont trouvé pour énergie limite du spectre $\beta^-$ 1,537 MeV ± 0,007, plus récemment H. M. Agnew [7] a trouvé 1,560 MeV ± 0,010.

Nous avons étudié $^{91}_{39}Y$ obtenu par fission (l'extraction a été faite par le Service de Chimie Appliquée); deux sources ont été préparées.

Une source de quelques microcuries a été faite par dépôt d'une goutte de solution sur un support de formvar de 0,04 mg/cm²; cette source a permis l'étude du spectre β.

Une autre source d'une dizaine de microcuries a été également préparée; cette source dont la masse superficielle est plus élevée, a permis seulement l'étude de la fin du spectre.

Le diagramme de Fermi corrigé avec *a* est bien linéaire. Nous trouvons pour l'énergie maximum :

$$E_0 = 1,564 \pm 0,010 \text{ MeV}.$$

$^{142}_{59}Pr$ — 19 h. — Plusieurs valeurs de l'énergie limite du spectre énergique ont déjà été publiées.

$E_0 = 2,230$ MeV, par E. R. Rae [8];

$E_0 = 2,140 \pm 0,020$ MeV, par J. W. Dewire [9];

$E_0 = 2,154$ MeV, par E. N. Jensen [10].

Nous avons étudié du $^{142}_{59}Pr$ obtenu par irradiation à la pile de Châtillon de Pr naturel (Johnson Matthey, pureté 99,8 %), sous forme d'oxyde.

Le spectre est complexe, nous n'avons étudié que la composante énergique.

Le coefficient de correction donne ici également un diagramme de Fermi linéaire. Nous trouvons pour l'énergie maximum :

$$E_0 = 2,140 \pm 0,010 \text{ MeV}.$$

$^{86}_{37}Rb$ — 19,5 jours. — Plusieurs valeurs ont été également publiées pour cet isotope, mais elles présentent des différences appréciables.

D. J. Zaffarano, B. D. Kern, A. C. G. Mitchell [11] trouvent 1,822 ± 0,014 MeV. E. Haggstrom [12] trouve 1,600 MeV ± 0,030 H. R. Muether et S. L. Ridgway [13] ont trouvé récemment 1,800 ± 0,010 MeV.

Nous avons obtenu cet isotope par irradiation à la pile de Châtillon, de

---

(6) *Phys. Rev.*, 76, 1949, 186 (A), 76, 1949, 454 (A) et 76, 1949, p. 641.

(7) *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 655.

(8) *Proc. Phys. Soc. Lond.*, A 63, 1950, p. 293.

(9) J. W. Dewire, M. L. Pool et J. D. Kurbatov, *Phys. Rev.*, 61, 1942, 564 et 61, 1942, 544 A.

(10) *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 862.

(11) *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 682.

(12) E. Haggstrom, *Phys. Rev.*, 62, 1942, p. 144.

(13) H. R. Muether et S. L. Rigdway, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 750.

$NO_3Rb$ naturel. Après décroissance du $^{88}_{37}Rb$ (17,5 m), nous avons préparé une source par dépôt de $NO_3Rb$ sur support mince de formvar.

Le spectre est complexe, nous n'avons étudié que la composante énergique.

Nous avons obtenu pour le diagramme de Fermi corrigé, une droite jusqu'à la naissance du second spectre et nous trouvons pour l'énergie maximum :

$$E_0 = 1,785 \pm 0,005 \text{ MeV}.$$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Entraînement du cérium par le nitrate de potassium suivi à l'aide de* $^{144}Ce^*$ *comme indicateur.* Note (*) de M. **Jules Pauly**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'entraînement de traces de $Ce^{+++}$ a été étudié dans la cristallisation de $NO_3K$ en solution : la majeure partie de l'impureté est localisée dans la zone périphérique des cristaux. A l'intérieur la distribution est homogène et identique pour les petits et les gros cristaux. Cet entraînement est proportionnel à la concentration en cérium de la solution, mais il est plus faible que ne l'était celui du strontium ([1]).

Ayant précédemment étudié ([1]) l'entraînement de $Sr^{++}$ par $NO_3K$, nous avons montré que la faible proportion ($e$) de $(NO_3)_2Sr$ fixée à l'intérieur du cristal est exprimée par l'équation

$$(1) \qquad e = k.R \qquad (\text{avec une constante } k = 1,0.10^{-3}),$$

R étant le rapport : masse corps étranger/masse $NO_3K$ de la solution. Nous avons cette fois mesuré l'entraînement de $Ce^{+++}$. En examinant les propriétés des ions $K^+$, $Sr^{++}$ et $Ce^{+++}$ on peut déjà prévoir que l'incorporation du cérium à l'intérieur du cristal sera plus faible que celle du strontium, bien que l'adsorption superficielle de $Ce^{+++}$ soit favorisée par suite de sa charge élevée.

Les premiers essais portent sur l'entraînement global de $(NO_3)_3(Ce + {}^{144}Ce^*)$ par $NO_3K$. Les expériences sont conduites de la même façon que pour le strontium. La teneur en impureté est calculée en microgrammes de $(NO_3)_3(Ce + {}^{144}Ce^*)$ par gramme de $NO_3K$. Les résultats montrent, comme pour le strontium, que l'entraînement est le même pour les petits et les gros cristaux. Sur la figure 1 nous avons porté en coordonnées logarithmiques l'entraînement en fonction du rapport $R_0$ (proportion initiale de l'impureté dans la solution). La courbe obtenue est linéaire et a une pente voisine de 0,9. Du côté des grandes concentrations, deux points angulaires indiquent la formation d'eutectiques.

Afin de déterminer la distribution spatiale du cérium à l'intérieur des cristaux, ceux-ci sont dissous par couches successive, leur activité permet-

(*) Séance du 23 juin 1952.

([1]) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1478; 232, 1951, p. 2203; 233, 1951, p. 1599.

tant de calculer l'entraînement en fonction de la distance au centre du cristal. Les premières courbes obtenues présentent des irrégularités que nous attribuons à des inclusions de sels basiques précipités au voisinage du cristal par suite de

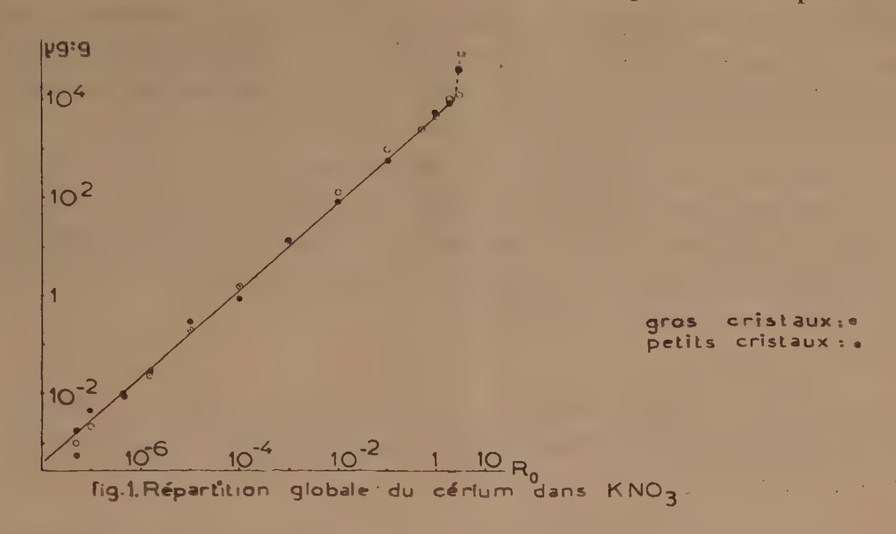


fig. 1. Répartition globale du cérium dans $KNO_3$

l'oxydation de $Ce^{+++}$. Les petits cristaux donnent des courbes moins accidentées que les gros, ces derniers pouvant incorporer plus facilement des inclusions.

Cette interprétation est confirmée par l'influence prépondérante du pH. En milieu presque neutre, pH ∼ 5,5, l'impureté est entraînée fortement et la courbe est très irrégulière. Par augmentation de l'acidité, pH ∼ 4,0, l'entraînement est diminué et les discontinuités devenant plus rares laissent apparaître un début de palier. En milieu très acide, pH ∼ 0, la courbe est devenue

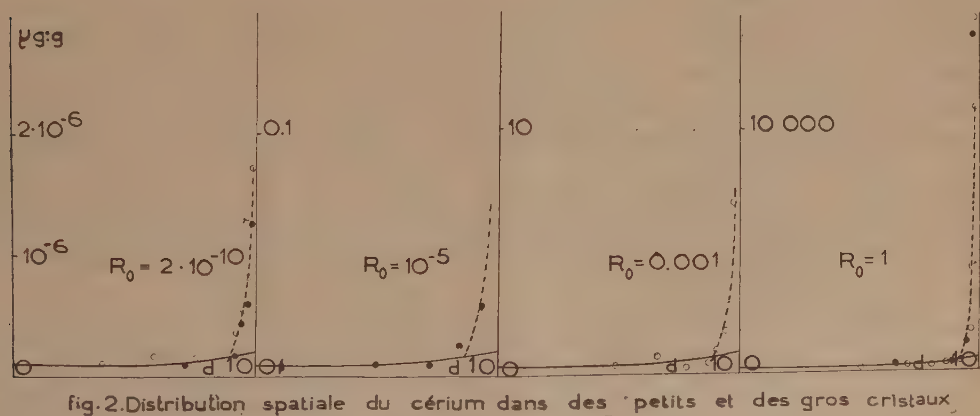


fig. 2. Distribution spatiale du cérium dans des petits et des gros cristaux de $KNO_3$ pour des $p_H$ acides.

parfaitement régulière et, à l'intérieur du cristal, la teneur en cérium est constante. Cet entraînement homogène ($e$) a été étudié pour les petits et les gros cristaux en fonction du rapport $R_0$. Des cristaux formés dans des solu-

tions acides sont dissous progressivement dans de l'acétone contenant 5 % d'eau. La figure 2 représente les résultats obtenus : à l'intérieur du cristal la proportion de $(NO_3)_3Ce$ est la même pour les petits et les gros cristaux et elle est proportionnelle au rapport $R_0$. L'équation (1) établie pour $Sr^{++}$ s'applique ici également avec une constante $k \sim 0,5.10^{-3}$. Cependant, du côté des fortes concentrations, l'entraînement devient plus faible que ne le laisse prévoir cette loi. Ainsi pour $R_0 = 1$, $k = 0,2.10^{-3}$.

En conclusion, le $NO_3K$ cristallisé dans des solutions contenant du $(NO_3)_3Ce$ fixe une certaine quantité de ce sel répartie d'une façon homogène dans toute sa masse. Cet entraînement est proportionnel à la teneur en $Ce^{+++}$ de la solution, quoique pour les concentrations élevées il diminue en valeur relative ; enfin, il est plus faible que dans le cas du $Sr^{++}$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude dilatométrique du gadolinium métallique.* Note (*) de MM. **Félix Trombe** et **Marc Foëx**, présentée par M. Paul Lebeau.

Rappelons que le gadolinium est un des éléments des terres rares qui présentent à l'état métallique des phénomènes magnétiques de grande intensité [1] s'apparentant étroitement à ce que l'on appelle le ferromagnétisme, définition en général réservée à certains éléments du groupe du fer ou à leurs composés.

Au point de vue dilatométrique, les corps ferromagnétiques classiques présentent, à leur point de Curie, une anomalie très marquée caractérisée par un point d'inflexion de la courbe des allongements avec une valeur maximum du coefficient de dilatation (allure $\lambda$).

L'étude dilatométrique du gadolinium (éprouvette de métal de 13 mm de longueur ayant comme impureté principale de 0,1 à 0,2 % de magnésium et une très faible teneur en fer) a été faite entre — 195° C et + 300° C à l'aide d'un dilatomètre différentiel Chevenard à haute sensibilité. Au-dessus de la température ordinaire, l'éprouvette est placée dans une atmosphère d'argon purifiée ; pour les basses températures, on utilise une atmosphère d'hydrogène. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de l'ordre de 100°/h.

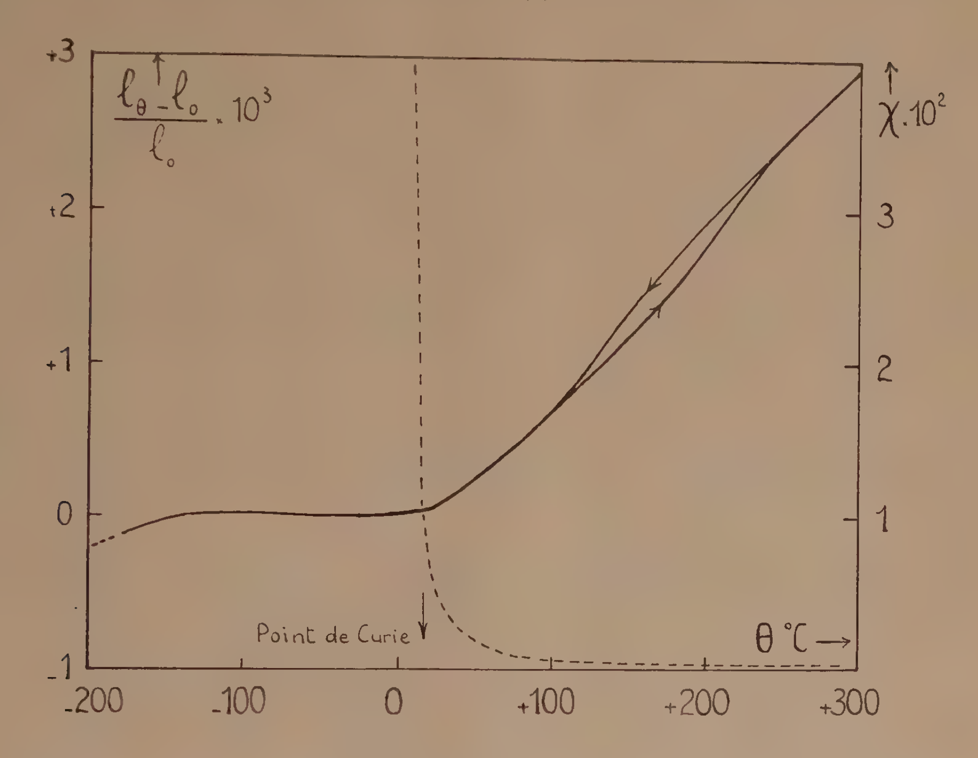
Les résultats sont résumés dans la figure ci-contre qui représente, d'une part, les allongements du gadolinium ramené à l'unité de longueur à 0° C (trait plein) et, d'autre part, à titre de comparaison, la variation de la susceptibilité magnétique de ce métal (trait pointillé) en fonction de la température. Dans la région du point de Curie (16° C) et au-dessous,

(*) Séance du 30 juin 1952.

(1) F. Trombe, *Ann. Phys.*, 11e série, 7, 1937, p. 115.

les $\chi$ indiqués correspondent à des valeurs approximatives définies dans un champ de l'ordre de 1 000 Oe.

La courbe de dilatation présente, vers 20° C, un coude très marqué qui coïncide pratiquement avec la disparition du ferromagnétisme. Au-dessus de ce point de Curie, défini magnétiquement à 16° C ± 2, le coefficient de dilatation du gadolinium est assez élevé et voisin de celui qui a été observé pour d'autres métaux des terres rares (²).




Entre 100 et 200° C, le gadolinium présente une faible transformation dilatométrique avec hystérésis. Cette transformation n'a pas été décelée magnétiquement.

Vers les basses températures, au-dessous du point de Curie, et jusqu'à — 140° C, la dilatation est extrêmement faible. Plus bas, le métal présente un coefficient de dilatation positif et appréciable.

Les phénomènes observés sont, en dehors de l'anomalie dilatométrique de haute température, sensiblement réversibles, tout au moins dans les conditions de l'expérience. D'autre part, un recuit à 320° C n'apporte aucune modification aux résultats indiqués.

Il est à remarquer que le gadolinium, métal dont les propriétés magnétiques sont plus intenses même, dans certaines conditions, que celles du

(²) F. Trombe et M. Foëx, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 63.

fer (¹) ne se comporte pas, au point de vue dilatométrique, comme les ferromagnétiques classiques.

Lors de la disparition du ferromagnétisme (point de Curie), on note généralement, pour ces derniers, une augmentation progressive du coefficient de dilatation, comme si un coefficient exceptionnel positif venait accroître la valeur du coefficient normal. Dans le cas du gadolinium, au contraire, tout se passe comme si un coefficient de dilatation exceptionnel négatif compensait sensiblement, jusqu'au point de Curie, l'effet du coefficient normal.

Il n'est pas non plus exclu que l'on ait affaire à une transformation allotropique, mais celle-ci semble peu probable en raison de la réversibilité sans hystérésis apparente des phénomènes observés.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique de l'hydratation des aldéhydes α-halogénés.* Note de M. **Paul Federlin**, transmise par M. Pierre Jolibois.

Les aldéhydes non substitués ont été soumis à de nombreuses études spectrophotométriques en vue de déterminer leur état d'hydratation dans l'eau (1), (2), (3). Dans un travail récemment publié (4), l'hydratation a été réduite par l'emploi de mélanges eau + dioxane.

Dans l'étude polarographique des aldéhydes aliphatiques α-halogénés (5), (6), (7), nous avons mis en évidence la grande influence de l'hydratation de ces corps sur leur comportement électrochimique. La polarographie nous a permis d'établir un ordre de stabilité croissante des hydrates, sans cependant pouvoir conduire à des déterminations quantitatives. C'est pourquoi nous avons eu recours à la méthode spectrophotométrique.

Nous avons déterminé, d'une part, le coefficient d'absorption $\varepsilon_0$ de la bande du carbonyle des corps étudiés dans l'hexane ou dans le dioxane, d'autre part nous avons mesuré l'absorption $\varepsilon$ dans le domaine ultraviolet voisin de 2900 Å de solutions dans des mélanges eau-dioxane. Le rapport $\varepsilon/\varepsilon_0 = a$ permet la détermination de la concentration $a$ en aldéhyde libre. Nous avons pu ainsi calculer les constantes de décomposition des hydrates.

---

(1) Hérold, *Z. phys. Chemie*, B 12, 1931, p. 165 et B 18, 1932, p. 265.
(2) R. Bieber et G. Trümpler, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 1860.
(3) R. P. Bell et J. C. Clunie, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1952, p. 439.
(4) P. Rumpf et C. Bloch, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1364.
(5) A. Kirrmann et P. Federlin, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1066.
(6) P. Federlin, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 60.
(7) A. Kirrmann, E. Saito et P. Ferdelin, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, C 154.

*a*, concentration en aldéhyde libre; *b*, concentration en eau, en molécule par litre; *c*, concentration analytique en aldéhyde.

$$K = \frac{[\text{aldéhyde libre}][\text{eau}]}{\text{aldéhyde hydraté}} = \frac{ab}{(c-a)},$$

$$\frac{dK}{K} = \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}\left(1 + \frac{a}{(c-a)}\right),$$

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \simeq 2\,\%;$$

Nous avons eu recours au milieu eau-dioxane : pour réduire l'hydratation, pour des raisons de solubilité, et pour avoir un milieu comparable à celui des mesures polarographiques. Pour avoir une absorption suffisante, nous avons utilisé une épaisseur de solution de 5 cm. Les mesures ont été faites en partie avec un spectrographe ultraviolet Hilger à plaques photographiques, en majorité avec un spectromètre Jobin-Yvon pour l'ultraviolet.

Le coefficient d'absorption $\varepsilon_0$ dans le dioxane pur a été trouvé identique à celui dans l'hexane. Nos mesures de $\varepsilon_0$ concordent avec les données bibliographiques relatives au butanal et au chloral ([1]). Nous n'avons pas fait de correction sur $\varepsilon_0$ au passage des solvants inertes aux milieux aqueux ([4]). Cette correction nous paraissait trop arbitraire, car dans notre cas on ne peut la déduire de mesures sur les cétones halogénées analogues, elles-mêmes hydratées ([4]).

La constance de K a été vérifiée pour différentes valeurs de la concentration totale *c*. Même le changement de milieu (25 % et 12,5 % d'eau) ne modifie pas la valeur de K d'une façon importante. Les résultats expérimentaux sont réunis dans le tableau ci-dessous.

*Constantes de décomposition des hydrates d'aldéhydes à 20°.*

| | | Milieu | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Dioxane 75 % + Eau 25 %. | | | Dioxane 87,5 % + Eau 12,5 %. | | |
| Aldéhyde étudié. | Hexane $\varepsilon_0$. | K. | $\frac{dK}{K}$ (%). | % ald. libre. | K. | $\frac{dK}{K}$ (%). | % ald. libre. |
| $CH_3-CH_2-CH_2-CHO$ | 18,5 | 49 ± 4,5 | 9 | 78 | – | – | – |
| $CH_2Cl-CHO$ | 35,0 | 0,48 ± 0,01 | 2 | 3,4 | 0,38 ± 0,01 | 2 | 5,2 |
| $CHCl_2-CHO$ | 52,5 | < 0,16 | – | < 1 | – | – | – |
| $CCl_3-CHO$ | 35,0 | < 0,06 | – | < 0,4 | – | – | – |
| $CH_3-CH_2-CHCl-CHO$ | 32,0 | 1,20 ± 0,02 | 2,2 | 7,8 | 0,90 ± 0,02 | 2,2 | 11,5 |
| $(CH_3)_2-CCl-CHO$ | 25,0 | 3,5 ± 0,09 | 2,5 | 20 | 2,75 ± 0,08 | 2,8 | 28,5 |
| $CH_3-(CH_2)_4-CHCl-CHO$ | 19,0 | 2,9 ± 0,07 | 2,4 | 17 | 2,6 ± 0,07 | 2,8 | 27 |
| $CH_3-CH_2-CHBr-CHO$ | 66 | 4,15 ± 0,11 | 2,6 | 23 | 4,2 ± 0,13 | 3,2 | 37,5 |
| $CH_3-(CH_2)_4CHBrCHO$ | 70 | 5,6 ± 0,15 | 2,8 | 29 | 5,7 ± 0,2 | 3,6 | 45 |
| $CH_3-CH_2-CBr_2-CHO$ | 80 | 1,85 ± 0,04 | 2,25 | 12 | 1,75 ± 0,04 | 2,5 | 20 |

Trois effets ont surtout retenu notre attention :

*a.* L'accumulation d'atomes d'halogène dans la molécule stabilise la forme hydratée;

*b.* L'allongement de la chaîne diminue l'hydratation;

*c.* Les hydrates d'aldéhydes chlorés sont plus stables que les hydrates bromés correspondants.

Les résultats de cette étude confirment les indications qualitatives que les mesures polarographiques nous avaient fournies sur l'importance de l'hydratation.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Régimes permanents de diffusion déterminés, dans un gel, par la précipitation mutuelle de deux réactifs.* Note de MM. **Jean Salvinien**, **Jean-Jacques Moreau** et **Robert Gaufrès**, transmise par M. Jacques Duclaux.

La diffusion de deux réactifs, accompagnée de leur précipitation mutuelle, conduit à des problèmes de régime permanent susceptibles d'applications.

Nos recherches sur la diffusion dans une lame mince de gélatine nous ont déjà conduits à la résolution de plusieurs problèmes [1], [2].

Considérons deux réactifs $R_1$ et $R_2$ capables de réagir l'un sur l'autre en formant un précipité P *insoluble* et *non protégé* par la gélatine. Faisons-les diffuser l'un vers l'autre dans la lame à partir de deux sources étendues $S_1$ et $S_2$, distantes de 15 à 20 mm, et maintenues à des concentrations constantes $C_1$ et $C_2$.

Dès que $R_1$ et $R_2$ se rencontrent, une ligne F de précipité apparaît entre les deux sources. Dans le cas général, à mesure que la diffusion se poursuit, ce front F se déplace en se déformant de sorte qu'il balaye une portion de la lame en laissant derrière lui une plage de précipité. Mais si la durée de l'expérience est suffisante, et à condition que les concentrations $C_1$ et $C_2$ ne soient pas trop différentes l'une de l'autre, F finit par s'immobiliser sur un front définitif $F_p$ correspondant à un régime permanent de la diffusion entre les deux sources. Le précipité s'accumule sur $F_p$.

Il est possible de modifier la position de $F_p$ en jouant sur le rapport $C_1/C_2$. En particulier, on peut souvent obtenir la fixation immédiate de F. Dès le début de la diffusion, F coïncide avee $F_p$. Le précipité se rassemble sur une ligne fine. Il n'y a plus de plage de précipité.

Ces observations nous ont incités à l'examen d'un certain nombre de pro-

---

(1) Cotte et Salvinien, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 315.

(2) Salvinien, *J. Chim. Phys.*, **48**, 1951, p. 465.

blèmes où la diffusion en *régime permanent* s'accompagne de précipitation. Plusieurs d'entre eux semblent pouvoir s'adapter à de bonnes mesures des coefficients de diffusion et leurs solutions peuvent servir de base à l'étude de phénomènes plus complexes que ceux qui correspondent aux hypothèses simplificatrices du début. C'est le cas pour le problème suivant :

Les deux sources $S_1$ et $S_2$ sont des cercles (*fig.* 1). On considère $I_1$ et $I_2$, points limites du faisceau défini par ces deux cercles, et le rapport des distances

$$\frac{MI_1}{MI_2}=k$$

(soit $k=k_1$ sur $S_1$ et $k=k_2$ sur $S_2$).

On démontre aisément que le front de précipitation en régime permanent s'établit sur un cercle du même faisceau (soit $k=k_0$ sur ce cercle) dont le

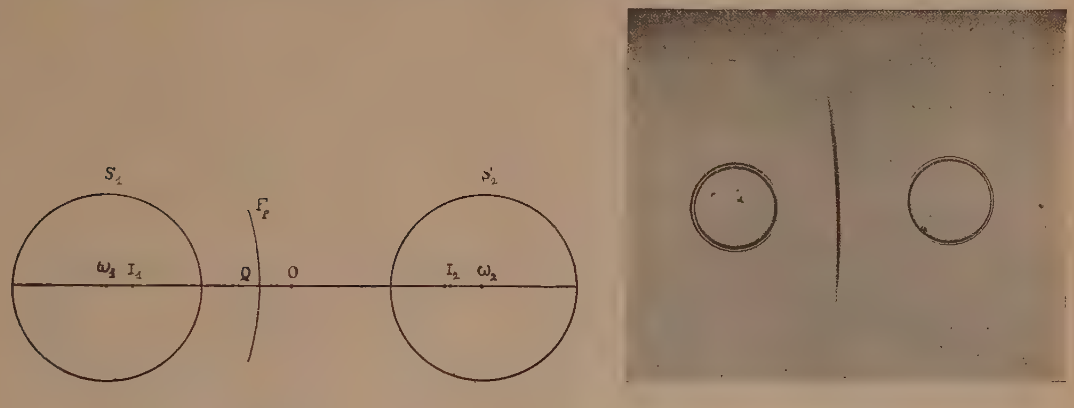



Fig. 1. Fig. 2.

pointé permet la détermination du rapport des coefficients de diffusion $D_1$ et $D_2$ des deux réactifs :

$$\frac{D_1}{D_2}=-\frac{C_2}{C_1}\,\frac{\log k_1-\log k_0}{\log k_2-\log k_0}.$$

Les concentrations $C_1$ et $C_2$ sont exprimées en valences-gramme par unité de volume.

Considérons le cas usuel où les deux cercles ont même rayon $r$. Soit $\omega_1\omega_2=2l$ la distance de leurs centres et O le milieu de $\omega_1\omega_2$. Les points limites du faisceau sont situés à la même distance $OI_1=OI_2=\sqrt{l^2-r^2}$ de O. On peut donc les placer sur la figure.

Il est facile de montrer que

$$k_1=\frac{1}{k_2}=\frac{l-\sqrt{l^2-r^2}}{r}.$$

Enfin, le front $F_p$ coupe $\omega_1\omega_2$ en un point Q tel que

$$k_0=\frac{QI_1}{QI_2}.$$

On connaît ainsi toutes les données géométriques permettant de calculer le rapport $D_1/D_2$.

En faisant diffuser du chlorure de baryum, de coefficient de diffusion $D_1$, contre du sulfate de potassium, de coefficient de diffusion $D_2$ (photo 2), nous avons trouvé $D_1/D_2 = 0,86$, valeur en accord avec des résultats que nous avons obtenus par d'autres procédés.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Ferrites de terres rares à double point de Curie ferro-magnétique.* Note (*) de MM. **Hubert Forestier** et **Georges Guiot-Guillain**, présentée par M. Louis Hackspill.

En préparant et étudiant une nouvelle série de ferrites de terres rares, les auteurs mettent en évidence un groupe de composés qui a les caractères d'une structure comportant deux transitions ferromagnétiques successives.

Nous avons précédemment effectué une étude thermomagnétique d'un certain nombre de ferrites de terres rares, dont nous indiquions la préparation [1]. Il s'agissait des composés de formule générale $Fe_2O_3 . M_2O_3$, où M était un des éléments suivants : La, Pr, Nd, Sm, Er, ainsi que Y.

Nous avons ensuite précisé la structure cristalline de deux d'entre eux, les ferrites de lanthane et de praséodyme [2].

Dans le but de compléter la série de ces ferrites qui, tous, présentaient des propriétés magnétiques intéressantes, nous avons préparé, par la même méthode, les ferrites de gadolinium, de dysprosium, de thulium et d'ytterbium. Des caractères nouveaux ont été mis en évidence, par analyse thermomagnétique de ces produits, et leur découverte nous a incités à reprendre l'étude des ferrites précédents, sur des quantités plus grandes que celles dont nous avions disposé.

Les résultats de ce travail, joints aux indications que nous avait déjà fournies l'analyse aux rayons X [2], nous ont conduits à déterminer un autre groupe dans la série ferromagnétique des ferrites de terres rares, groupe comprenant les ferrites de samarium, de gadolinium, de thulium, d'ytterbium, ainsi que le ferrite d'yttrium.

Les courbes d'analyse thermomagnétique, effectuées sur des produits préalablement chauffés pendant 48 h à 1050° C, sont figurées ci-contre.

On distingue, sur chacune d'elles, deux points de Curie ferromagnétiques dont le plus élevé est du type rencontré avec les ferrites de lanthane et de praséodyme, c'est-à-dire correspond à une aimantation thermorémanente très marquée. Les températures de Curie sont les suivantes :

---

(*) Séance du 30 juin 1952.

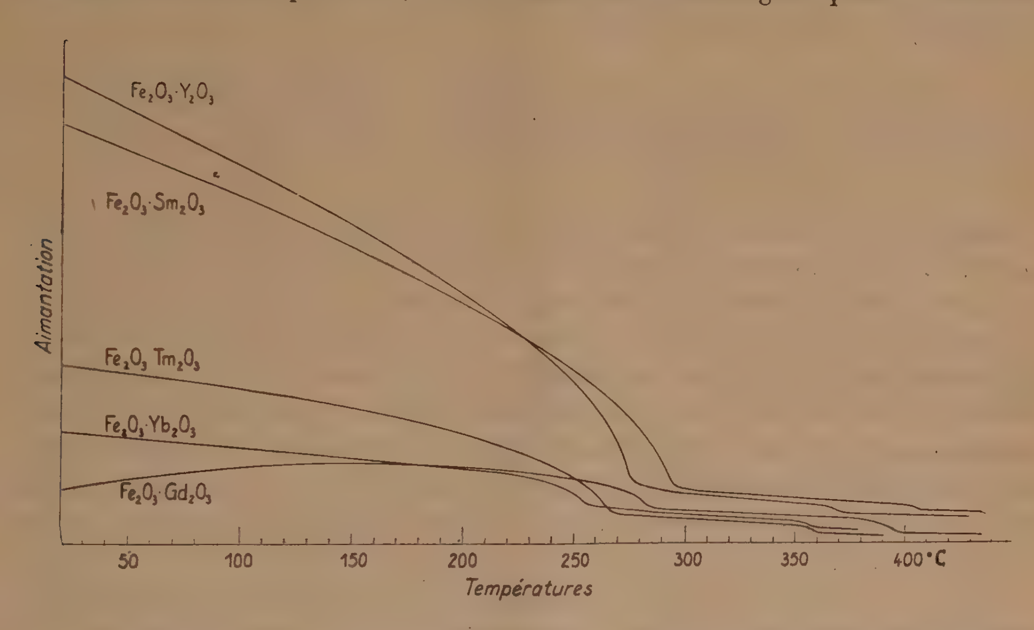
(1) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1844.

(2) G. Guiot-Guillain, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1832.

| | | |
|---|---|---|
| $Fe_2O_3$ | $Y_2O_3$ .................... | 275 et 370°C |
| | $Sm_2O_3$ .................... | 295 » 405 |
| | $Gd_2O_3$ .................... | 285 » 395 |
| | $Tm_2O_3$ .................... | 265 » 360 |
| | $Yb_2O_3$ .................... | 255 » 355 |

(La température de 295°C indiquée pour le ferrite de samarium semble être plus précise que celle de 300° donnée précédemment; le point de Curie, à 255°, du ferrite d'ytterbium ne se confond pas avec celui du ferrite d'erbium qui se situe en fait à 260°.)

La pureté de nos produits excluant l'hypothèse de la formation d'un deuxième composé défini qui serait magnétiquement décelable, nous sommes placés devant le fait expérimental nouveau de combinaisons subissant, par variation de la température, deux transitions ferromagnétiques. Il ne serait




pas impossible qu'un tel fait entre dans le cadre de prévisions théoriques exposées récemment ([3]). Nous devons noter, toutefois, que les deux transitions n'apparaissent que pour des ferrites suffisamment recuits; l'élévation de la température de recuit permet d'observer d'abord la transition à point de Curie le plus bas, dans le cas des ferrites de samarium, de gadolinium et d'yttrium, et la transition à point de Curie le plus haut, dans le cas des ferrites de thulium et d'ytterbium.

Nous nous proposons de fournir une explication de l'existence des deux points de Curie, observés pour les cinq ferrites ci-dessus, en analysant leur structure cristalline qui, rappelons-le, *appartient à un même type*. Signalons,

([3]) L. Néel, *Colloque sur les changements de phase*, Paris, 2-7 juin 1952.

dès à présent, que les spectrogrammes X du ferrite de samarium (par exemple), effectués aux températures de 20, 325 et 430° C, n'indiquent aucun changement du réseau cristallin.

Une des interprétations qui nous paraît la plus plausible, serait d'attribuer cette double transformation à deux ordres ferromagnétiques appartenant, d'une part à l'ion Fe trivalent, d'autre part à l'ion terre rare trivalent.

Il semble donc que les dix composés ferromagnétiques nouveaux que nous avons mis en évidence, se divisent en 3 groupes dont l'un présente les caractères d'une structure à double point de Curie ferromagnétique.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Remarques sur quelques notions de chimie théorique envisagées du point de vue géométrique.* Note (*) de M. **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'indiscernabilité des électrons d'une molécule et leur délocalisation n'ont pas permis de définir avec précision la notion de liaison chimique à partir d'un caractère électronique. Nous cherchons à insister ici sur le point de vue géométrique qui possède un support expérimental plus immédiat.

Étant donné l'indiscernabilité et la délocalisation des électrons d'une molécule, les définitions classiques de liaisons à un électron, deux électrons (covalence, coordinance), trois électrons, etc. n'ont pu être précisées avec une grande rigueur. En chimie théorique leurs définitions dépend du mode d'approximation utilisé dans les calculs. On n'a pu leur donner une définition directe à partir de l'équation d'onde. On pourrait noter une molécule en représentant la position des électrons qui correspond au maximum maximorum de sa fonction d'onde totale. On aurait peut-être là une voie d'accès vers des définitions rigoureuses. Il ne semble pas que cette voie ait été exploitée.

Nous devons de plus tenir compte du fait que la mésomérie a rendu fort complexe et assez fugace la notion même de liaison chimique qui reposait largement sur la notion de valence; le cas des liaisons multiples restant particulièrement embarrassant (1). Nous chercherons donc à éviter ici l'emploi, à priori, de ces notions. Les grandeurs expérimentales géométriques caractérisant les molécules et qui nous paraissent les plus claires sont les distances moyennes séparant les noyaux dans un état d'énergie donné et les angles que forment les lignes qui joignent les positions moyennes desdits noyaux. Nous chercherons à n'utiliser que ces grandeurs.

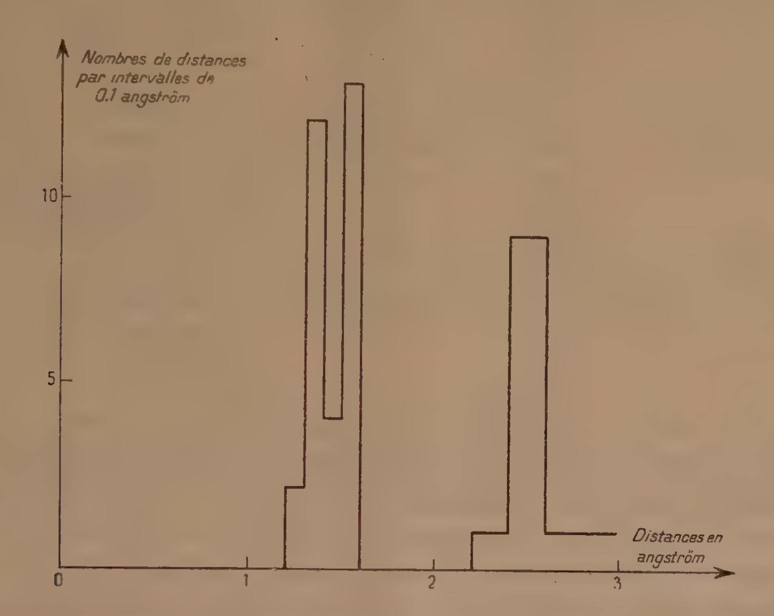
Si l'on représente en fonction de la distance le nombre de fois que l'on rencontre cette distance (à un certain écart près) entre deux atomes de natures

---

(*) Séance du 30 juin 1952.

(1) C. Dufraisse, *La Mésomérie* (*La Revue d'Optique*, éditeur).

données (A et B), mais occupant des positions quelconques dans un grand nombre de molécules, on obtient une courbe qui présente généralement vers les courtes distances un premier maximum défini à 0,2 Å près. La courbe de la figure 1 montre le résultat d'une telle étude statistique dans le cas de deux atomes de carbone.




On peut appeler première distance probable entre A et B celle qui correspond à un tel maximum (à $\pm 0,2$ Å près) et dire que deux atomes d'une molécule sont *voisins* ou *forment une liaison* quand leur distance entre dans cet intervalle. (Nous excluons ainsi de la notion de liaison les liaisons « ineffectives » de la mésomérie). Le nom de *voisinage* d'un atome peut être donné à l'ensemble des atomes voisins de celui-ci ou à l'ensemble des liaisons qui le comprennent : l'ordre du voisinage étant le nombre des voisins.

Une courbe construite pour chaque ordre possible de voisinages et décrivant les angles apparaissant entre deux liaisons comme il a été fait dans le cas des distances met en évidence les types de voisinages les plus probables. Ceux-ci pour les ordres 2, 3 et 4, avec les angles qui les caractérisent et une rotation possible sont rassemblés dans le tableau ci-après (statistique sur 200 molécules).

Dans certains cas on peut avoir intérêt à désigner une liaison à l'aide des notations des voisinages de ses deux atomes. On est ainsi conduit à une notation naturelle. L'amplitude des variations des grandeurs associées à chacune des classes de liaison ainsi définies est plus faible que celle relative aux classes usuelles [2]. Le méthylacétylène contient ainsi une liaison $C_{4t}C_{2p}$ et une liaison

---

[2] O. Chalvet et R. Daudel, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 54.

$C_{2p}C_{2p}$. Le benzène contient des liaisons $C_{3p}C_{3p}$. Plus riche que le langage usuel, ces notations reposent sur des faits expérimentaux plus clairs.

Angles en degrés.

| Ordre. | Angle le plus probable. | Domaine de variation. | Caractéristique. | Notation. |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 100 | (88 à 115) | quasi droit | $2d$ |
| 2 | 120 | (120 à 128) | optu | $2o$ |
| 2 | 180 | – | plat | $2p$ |
| 3 | 100 | (96 à 115) | pyramidal | $3y$ |
| 3 | 120 | (107 à 130) | plan | $3p$ |
| 3 | 60 | – | pyramidal distordu | $3yd$ |
| 3 | 90–135–150 | | plan distordu | $3pd$ |
| 4 | 90 | – | plan | $4p$ |
| 4 | 110 | (100 à 120) | tétraédrique | $4t$ |
| 4 | 100–120 | – | plan distordu | $4pd$ |
| 4 | 60–120 | – | tétraédrique distordu | $4td$ |

D'une façon analogue il y aurait lieu d'éviter l'emploi de la notion « d'électron localisé », contraire aux principes de la physique moderne. Il est, par contre, raisonnable de parler de perturbations plus ou moins localisées. Ainsi l'ionisation d'une molécule peut provoquer une modification plus ou moins localisée de la distribution électronique, mais cette perturbation est toujours due au départ d'un électron délocalisé. C'est l'existence de la délocalisation de certaines perturbations et non de certains électrons qui nous semble être caractéristique des systèmes « conjugués », qui du point de vue géométrique sont formés de noyaux voisins colinéaires ou coplanaires.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les orthophosphates de cuivre. Étude du système* $P_2O_5$ — OCu — $OH_2$ *à* 60 *et* 18°. Note (*) de MM. **Henri Guérin** et **Henri Kozicki**, présentée par M. Paul Lebeau.

Le diagramme d'équilibre à 60° ne comporte que les trois sels : $P_2O_5.OCu.2OH_2$ (isolé pour la première fois), $P_2O_5.2OCu.3OH_2$ et $P_2O_5.4OCu.OH_2$.

La même étude à 18° s'est avérée particulièrement délicate par suite des phénomènes de faux équilibres que nons décrivons. Par action directe de l'acide phosphorique sur l'hydroxyde de cuivre, on peut obtenir un composé $3P_2O_5.8OCu.8OH_2$ métastable.

Aucune étude systématique des orthophosphates de cuivre n'a été faite jusqu'ici et, si les phosphates bicuprique et tétracuprique semblent bien définis, l'existence de l'orthophosphate tricuprique a donné lieu à diverses discussions. Certains travaux ont montré, en effet, que les essais tendant à

(*) Séance du 30 juin 1952.

préparer ce corps, par action directe de l'acide phosphorique sur le carbonate de cuivre à 60°, fournissent en réalité un sel dont la composition répond à celle d'un triphosphate octocuprique $3\ P_2O_5.8\ OCu.8\ OH_2$.

Nous nous sommes proposé d'établir le diagramme $P_2O_5-OCu-OH_2$ à 60° en préparant toute une série de mélanges de solutions d'acide phosphorique et d'hydroxyde de cuivre ou de phosphates bi ou tétracupriques jusqu'à l'obtention de l'équilibre.

La détermination de la composition des solutions obtenues et des solides en équibre avec celles-ci, soit par la méthode des restes, soit par l'analyse directe, nous a conduits aux conclusions suivantes :

L'orthophosphate de cuivre le plus acide est un *phosphate monocuprique* $P_2O_5.\ OCu.2OH_2$, composé vert clair, cristallisant en larges tables agissant sur la lumière polarisée. Ce sel, très hygroscopique, n'avait pas été décrit jusqu'ici. Il est stable au contact de solutions contenant plus de 59,2 % de $P_2O_5$ (3,6 % de OCu).

*L'orthophosphate bicuprique* $P_2O_5.2OCu.3OH_2$ a son domaine de stabilité compris entre cette limite et une solution caractérisée par 2,15 % de $P_2O_5$ (0,56 % de OCu). C'est un sel bleu, cristallisé en petits bâtonnets agissant sur la lumière polarisée.

*Le phosphate tétracuprique* $P_2O_5.4OCu.OH_2$, vert olive, cristallisé en longs prismes tronqués, actifs sur la lumière polarisée, est stable au contact de solutions renfermant moins de 2,15 % de $P_2O_5$ (0,56 % de OCu). Ce sel est le seul phosphate de cuivre non hydrolysable.

Si ces sels apparaissent comme les seuls constituants du diagramme d'équilibre, une étude systématique du mécanisme de l'action directe des solutions d'acide phosphorique sur l'hydroxyde de cuivre à 60° ([1]), conduite notamment en suivant la densité optique des solutions, nous a permis de montrer que lorsqu'on opère dans des conditions telles que la concentration de $P_2O_5$ ne dépasse pas 22 %, la solubilité initiale de l'hydroxyde de cuivre permet la précipitation d'une phase intermédiaire répondant à la composition : $3P_2O_5.8OCu.8OH_2$, plus soluble dans les solutions d'acide phosphorique que les composés stables.

Ce composé bleu verdâtre microcristallin se transforme au contact des solutions soit en phosphate bicuprique, soit en phosphate tétracuprique.

Par les essais effectués en vue d'établir le diagramme d'équilibre à la température ordinaire, nous avons pu caractériser les même sels. Toutefois, si le point de transition entre les phosphates mono et bicupriques a pu être déterminé : 1,87 % de OCu et 59,6 % de $P_2O_5$, celui correspondant aux

---

([1]) Cette étude a fait l'objet d'une communication séparée en cours de publication au *Bulletin de la Société chimique*.

phosphates bi et tétracupriques n'a pu l'être du fait des phénomènes de faux équilibres suivants :

1° Le phosphate bicuprique est particulièrement inerte vis-à-vis de l'eau, l'hydrolyse étant généralement arrêtée lorsque le pH de la solution atteint 3,2 et le phosphate bicuprique restant en faux équilibre dans des solutions très diluées en $P_2O_5$.

2° Le phosphate tétracuprique présente une inertie analogue vis-à-vis de son acidification par des solutions d'acide phosphorique dont la concentration est inférieure à 9,5 % de $P_2O_5$.

3° L'action directe des solutions d'acide phosphorique sur l'hydroxyde de cuivre fournit comme à 60° le composé $3P_2O_5.8\,OCu.8\,OH_2$, mais à la température ordinaire ce composé ne se transforme plus comme précédemment et persiste à l'état métastable : son domaine recouvre alors les limites des domaines de stabilité des phosphates bi et tétracupriques.

Il en résulte que la stabilité, entre certaines limites étroites, d'un phosphate tricuprique, à la température ordinaire, n'est pas exclue à priori. Il convient cependant de signaler qu'il n'a pu être caractérisé même à l'état de composé intermédiaire dans aucune des transformations conduisant d'une espèce définie à une autre et qu'en tout état de cause il ne semble pouvoir être préparé par voie directe.

*En résumé*, nous avons caractérisé les sels suivants : le phosphate monocuprique : $P_2O_5.OCu.2\,OH_2$; le phosphate bicuprique : $P_2O_5.2\,OCu.3OH_2$; le phosphate tétracuprique : $P_2O_5.4OCu.OH_2$, seuls constituants stables du diagramme à 60°.

Le composé $3P_2O_5.8OCu.8OH_2$, décrit par de nombreux auteurs, est métastable.

Le phosphate tricuprique n'a pu être préparé par voie directe ni à la température ordinaire, ni à 60°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectres d'absorption et structure des composés aminoazoïques. I. Les trois aminoazobenzènes isomériques et leurs sels monoacides.* Note (*) de M. **Modeste Martynoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

Etude spectrale quantitative des *o*, *m* et *p*-aminoazobenzènes. Dans l'alcool neutre ces substances ont la forme azoïque. Dans l'alcool chlorhydrique les monosels des isomères *m* et *o* ont également la structure azoïque. La solution acide du *p*-aminoazobenzène contient une proportion notable de forme quinonique. Le spectre de l'azobenzène a été déterminé également dans $SO_4H_2$ concentré.

Le problème de la constitution des composés aminoazoïques a retenu depuis longtemps l'attention des chimistes. Déjà les premières recherches

---

(*) Séance du 30 juin 1952.

avaient mis en évidence le caractère tautomérique de ces substances et fait envisager la possibilité d'un équilibre entre les deux formes azoïque (I) et quinonique (II) :

$$H_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_5, \quad HN=C_6H_4=N-NH-C_6H_5.$$
(I) (II)

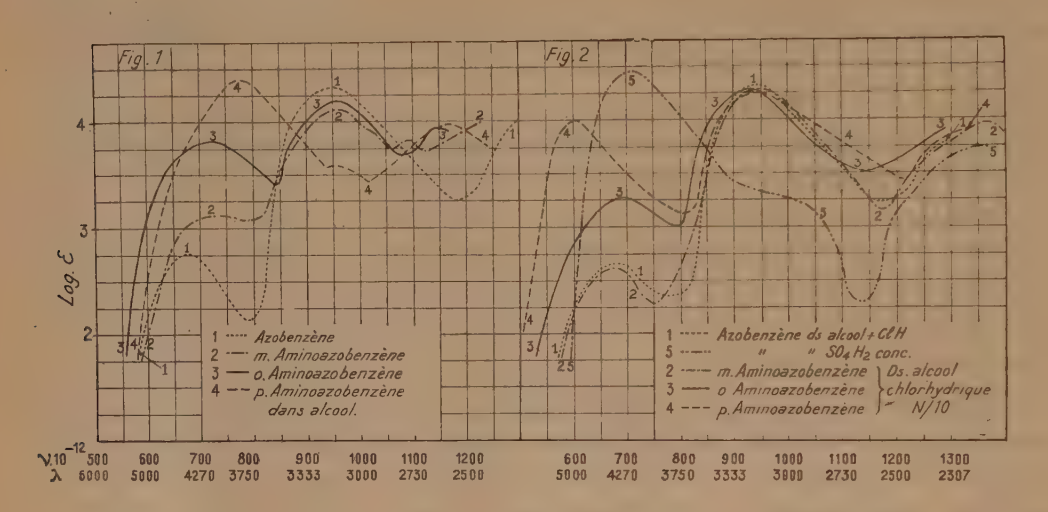
De même que ces études chimiques, les premières mesures spectrales qualitatives eurent pour but de préciser les variations de l'équilibre selon la constitution des colorants et le milieu, mais elles aboutirent pour la plupart à des résultats contradictoires en ce qui concerne les formules à attribuer dans tel ou tel cas. Les recherches spectrales quantitatives systématiques ne semblent pas avoir été entreprises et les expériences isolées et fragmentaires n'ont permis aucune conclusion générale.

Cette première Note est consacrée à une étude quantitative de l'absorption des trois aminoazobenzènes isomériques. Les mesures ont été effectuées, soit dans l'alcool neutre soit dans l'alcool chlorhydrique, les concentrations en aminoazoïques étant de N/2 000 et celle en acide de N/10.

*Milieu neutre (fig. 1). Influence exercée par l'introduction d'un groupe aminé dans la molécule de l'azobenzène. Structure des trois aminoazobenzènes isomères de position.* — La solution alcoolique de l'azobenzène (courbe 1) présente deux bandes dont l'une se situe dans le violet visible (bande A) et l'autre, plus intense, dans l'ultraviolet (bande B). L'introduction d'un groupe aminé se traduit par une forte augmentation de l'intensité de la bande A, une diminution notable de l'intensité de la bande B et un léger effet hypsochrome affectant l'ensemble de l'absorption. Ces altérations spectrales, peu importantes pour l'isomère *méta* (courbe 2), s'accentuent pour l'isomère *ortho* (courbe 3) et deviennent très accusées pour le dérivé *para* (courbe 4) pour lequel le rapport des intensités des deux bandes est renversé et l'effet hypsochrome très notable. Malgré les différences observées, on peut affirmer avec certitude que *les trois aminoazobenzènes se trouvent, en solution alcoolique neutre exclusivement sous la forme azoïque* (I). En effet, en ce qui concerne les isomères *méta* et *ortho*, les maxima de leurs bandes A et B occupent sensiblement les mêmes positions que ceux de l'azobenzène. De plus, les dérivés *para* et *méta* dialcoylaminés (le manque de place n'a pas permis de reproduire ici leurs courbes) pour lesquels on ne peut envisager une structure quinonine, ont, au faible effet des alcolyles près, la même absorption que les aminoazobenzènes correspondants. Dès lors, les variations spectrales illustrées par la figure 1 doivent être attribuées exclusivement au couplage plus ou moins intense qui s'exerce entre la fonction amine et le reste de la molécule, couplage qui s'accroît dans l'ordre *méta, ortho, para.*

*Milieu acide (fig. 2). Influence de la salification. Structure des sels mono-*

*acides des aminoazobenzènes.* — Conformément aux observations antérieures, l'absorption de l'azobenzène change à peine quand on passe de la solution neutre à la solution acide diluée (courbe 1). Le spectre de son sel monoacide n'apparaît qu'en milieu acide concentré et présente dans la région visible une bande très intense occupant sensiblement la position de la bande A (courbe 5).




D'autre part, on sait que la salification d'une fonction amine liée à un chromophore a souvent pour effet une « neutralisation » optique de cette fonction et se traduit dans l'absorption du sel par une suppression du couplage. C'est ainsi que le spectre de l'aniline en solution acide est très voisin de celui du benzène. Le même phénomène s'observe avec le *m*-aminoazobenzène dont le spectre en milieu acide (courbe 2) est presque identique à celui de l'azobenzène. Cette constatation prouve la structure azoïque de ce sel (certains auteurs font encore état des formules métaquinoniques) et montre en même temps que c'est bien le groupe $NH_2$ qui fixe la molécule d'acide. L'exemple de l'azobenzène montre d'ailleurs que la fixation de l'acide sur l'un des atomes de N du groupe $N = N$ produit un effet spectral totalement différent. En ce qui concerne l'*o*-aminoazobenzène, il se comporte de même manière que l'isomère *méta* avec cette différence toutefois que, du fait de la dissociation du sel, la suppression totale du couplage n'est atteinte que pour une concentration en acide plus élevée. L'intensité de sa bande A décroît au fur et à mesure qu'augmente la concentration en acide et tend vers la valeur de $\log \varepsilon$ propre à l'azobenzène. Dans l'alcool chlorhydrique N/10 (courbe 3) la dissociation est encore très appréciable. Enfin l'acidification de la solution alcoolique du *p*-aminoazobenzène provoque un changement très important dans la partie visible du spectre : la bande A disparaît pour faire place à une

nouvelle bande indiquant la présence d'une nouvelle forme (courbe 4). Cette solution contient, selon toute vraisemblance, une quantité notable de sel quinonique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de réarrangement moléculaire dans la préparation d'amines à partir d'alcools alicycliques.* Note (*)
de MM. **Max Mousseron**, **Robert Jacquier** et **Henri Christol**, présentée par M. Marcel Delépine.

La formation d'amines par action du cyanure de potassium et de l'acide sulfurique sur les alcools s'accompagne en série alicyclique de réactions de déplacement et de réarrangement moléculaire, qui fournissent des indications sur les stabilités relatives de différents ions carboniums.

Ritter et collaborateurs ([1]) ont montré qu'en traitant un alcool par du cyanure de potassium en présence d'acide sulfurique, on isole le dérivé formylé d'une amine. Le mécanisme est vraisemblablement le suivant :

$$\mathrm{R{-}OH} \xrightarrow{A^{\oplus}} \mathrm{R}^{\oplus} \xrightarrow{\mathrm{H{-}C{\equiv}N}} \mathrm{H{-}\overset{\oplus}{C}{=}N{-}R}$$

$$\downarrow \mathrm{OH}^{\ominus}$$

$$\mathrm{H{-}\underset{\|}{\overset{}{C}}{-}NH{-}R}\ (\mathrm{=O}) \rightleftharpoons \mathrm{H{-}C(OH){=}N{-}R}$$

Le réarrangement, en milieu acide, du carbonium transitoire $R^{\oplus}$ en un ion carbonium plus stable, permet d'expliquer les réactions de transposition que nous avons observées.

*Mode opératoire* : 30 cm³ de $SO_4H_2$ concentré sont ajoutés goutte à goutte avec agitation dans une solution de 0,1 mole de cyclanol dans 50 cm³ d'oxyde de butyle contenant en suspension 0,2 mole de CNK; la température est constamment maintenue entre 40 et 45°; l'addition terminée, on agite encore une heure, verse sur de la glace pilée, alcalinise et extrait à l'éther. Après élimination des solvants, le dérivé formylé brut est hydrolysé par chauffage 2 heures avec deux fois son poids ClH concentré. L'amine primaire ainsi isolée est éventuellement transformée en amine N-diméthylée par $HCHO + HCO_2H$ [*cf.* ([2])].

Le cyclohexanol conduit à l'aminocyclohexane (Rdt 40 %), dérivé benzoylé F 149°, et le cyclopentanol à l'aminocyclopentane (Rdt 25 %), dérivé benzoylé F 158-159° ([3]).

---

(*) Séance du 30 juin 1952.

([1]) *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4045 et 4048.

([2]) Mousseron, Jacquier et Zagdoun, *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952, p. 197.

([3]) Nightingale et Maienthal, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4823.

Le méthyl-1 cyclohexanol donne le méthyl-1 amino-1 cyclohexane (Rdt 60 %), dérivé benzoylé F 100-101° [4], amine N-diméthylée picrate F 229-230°. La même amine est encore obtenue : 1° à partir du méthylol-cyclohexane (Rdt 5 %); 2° à partir du méthyl-2 cyclohexanol (mélange de cis et trans) (Rdt 35 %); 3° à partir du méthyl-4 cyclohexanol (cis + trans) (Rdt 5-10 %); 4° à partir des méthyl-3 cyclohexanols cis et trans (Rdt 35 %). Dans ce dernier cas, et quelle que soit la configuration de l'alcool initial, on isole également une faible quantité de l'un des méthyl-3 amino-1 cyclohexanes diastéréoisomères, identifié par le picrate F 179° de l'amine N-diméthylée correspondante [3].

L'éthyl-1 cyclohexanol et l'éthyl-2 cyclohexanol donnent tous deux naissance à l'éthyl-1 amino-1 cyclohexane, amine N-diméthylée picrate F 216-217°, picrolonate F 181-182°. De même, le méthyl-1 cyclopentanol et le méthyl-2 cyclopentanol conduisent au méthyl-1 amino-1 cyclopentane, dérivé *p*-nitrobenzoylé F 111-112° [5], amine N-diméthylée picrate F 250-253° déc.

Les réactions de déplacement précédentes sont parallèles à celles observées dans la condensation acido-catalysée des carbures aromatiques sur les méthyl-cyclohexènes et les méthylcyclohexanols [6], [7].

Elles s'accompagnent parfois de réarrangements moléculaires. Le cycloheptanol conduit ainsi (Rdt 35 %) à un mélange de méthyl-1 amino-1 cyclohexane (prédominant) et d'aminocycloheptane (amine N-diméthylée picrate F 184°).

De même, le méthylcyclopentylcarbinol donne le méthyl-1 amino-1 cyclohexane, avec augmentation de cycle (Rdt 45 %). Par contre, il y a uniquement réaction de déplacement dans le cas du méthylcyclohexylcarbinol, avec formation d'éthyl-1 amino-1 cyclohexane (Rdt 30 %).

---

(4) GUTT, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 40, 1907, p. 2070.

(5) LUTZ, BEARSE, LÉONARD et CROXTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4137.

(6) PINES, STREHLAU et IPATIEFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3534.

(7) IPATIEFF, APPELL et PINES, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4260.

Enfin, le diméthyl-2.2 cyclohexanol est uniquement transformé en diméthyl-1.2 amino-1 cyclohexane (amine N-diméthylée picrate F 217-218°, picrolonate F. 169-170°), également obtenu par action de CNK + $SO_4H_2$ sur le diméthyl-1.2 cyclohexanol. Ce réarrangement par migration du méthyle est comparable à celui que l'on observe dans la déshydratation du diméthyl-2.2 cyclohexanol ([8]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les diméthylaminopropyl-N phénothiazines substituées*. Note (*) de MM. **Paul Charpentier**, **Paul Gailliot**, **Robert Jacob**, **Jacques Gaudechon** et **Paul Buisson**, présentée par M. Marcel Delépine.

Lorsque, dans la synthèse de la phénothiazine par condensation du soufre avec la diphénylamine en présence d'iode, on remplace cette base par l'un de ses dérivés ortho-substitués dans le noyau, on obtient généralement deux phénothiazines isomères, le radical ou l'atome substituant se trouvant en position 1 dans l'une et en position 3 dans l'autre.

En soumettant par exemple à une extraction au benzène, le produit de la condensation à 180° de la méthyl-3 diphénylamine avec un léger excès de soufre, en présence d'environ 1 % d'iode, on isole deux méthylphénothiazines : l'une, qui fond à 187-188° et qui constitue le produit principal, est la *méthyl*-3 *phénothiazine* (S % trouvé 15,02; S % calculé 15,00), l'autre fondant à 114-115° est la *méthyl*-1 *phénothiazine* (S % trouvé 14,90).

La structure de ces deux composés a été déduite de leur transformation en méthylcarbazoles par chauffage à 180° avec trois fois leur poids de cuivre porphyrisé : dans ces conditions, les deux bases précédentes conduisent respectivement au méthyl-2 carbazole (F 256°, picrate, F 166°,5) ([1]) et au méthyl-4 carbazole (F 115°, picrate, F 160-161°) ([2]) facilement identifiés par comparaison avec des échantillons de structure indiscutable

En remplaçant dans la réaction indiquée plus haut la méthyl-3 diphénylamine par la chloro-3 diphénylamine, on a obtenu également deux isomères

([8]) Meerwein et Probst, *Ann. Chem.*, 405, 1914, p. 142.

(*) Séance du 30 juin 1952.

([1]) Borsche, *Lieb. Ann.*, 359, 1908, p. 75.

([2]) Pausacker et Robinson, *J. Chem. Soc. London*, 1947, p. 1557.

que, par analogie avec ce qui précède, on a identifiés avec la *chloro-3 phénothiazine* (F 196-197°; S % trouvé 13,45; S % calculé 13,70) et la *chloro-1 phénothiazine* (F 116°; S % trouvé 13,75).

Dans le cas de la méthoxy-3 diphénylamine, nous n'avons pu isoler qu'un seul des deux isomères possibles, et que nous pensons être la *méthoxy-3 phénothiazine* (F 179-180°; S % trouvé 13,90; S % calculé 13,97).

Au cours de recherches antérieures, nous avons montré que la condensation, en présence d'amidure de sodium, de la phénothiazine avec les amines halogénées-1.2 ou 1.3, conduisait à des amino-alcoyl-N phénothiazines dont plusieurs présentent d'intéressantes propriétés pharmacologiques (brométhazine, diéthazine, fénéthazine, isothazine, etc. (3), (4), (5).

En condensant de la même façon le diméthylamino-1 chloro-3 propane avec les phénothiazines substituées précédentes, nous avons obtenu une série de nouveaux composés répondant à la formule générale suivante :

S

X 1 2 3 4

$N-CH_2-CH_2-CH_2N(CH_3)_2$

Ces bases nous ont donné des sels bien cristallisés, dont les constantes sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

| X. | | | | N % | | S % | | Cl % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nature. | Position. | Sel. | F (°C). | tr. | calc. | tr. | calc. | tr. | calc. |
| $CH_3$ | 1 | oxalate acide | 195–196 | 7,29 | 7,21 | 8,05 | 8,24 | – | – |
| » | » | picrate | 141–142 | 13,30 | 13,28 | 6,15 | 6,07 | – | – |
| » | 3 | chlorhydrate | 194 | 8,40 | 8,38 | 9,55 | 9,56 | 10,25 | 10,61 |
| » | » | picrate | 143 | 13,40 | 13,28 | 6,05 | 6,07 | – | – |
| Cl | 1 | chlorhydrate | 169–170 | 7,96 | 7,88 | 9,05 | 9,01 | 19,95 | 20,00 |
| » | » | picrate | 142–143 | 12,60 | 12,70 | 5,75 | 5,84 | 6,55 | 6,48 |
| » | 3 (*) | chlorhydr. (*) | 179–180 | 7,85 | 7,88 | 9,25 | 9,01 | 20,20 | 20,00 |
| » | 1 | picrate | 171–172 | 12,70 | 12,78 | 5,80 | 5,84 | 6,40 | 6,48 |
| $CH_3O$ | 3 | oxalate acide | 178–179 | 6,95 | 6,93 | 7,95 | 7,92 | – | – |
| » | » | maléate acide | 140–141 | 6,60 | 6,51 | 7,10 | 7,44 | – | – |
| » | » | picrate | 141–142 | 12,40 | 12,89 | 5,85 | 5,89 | – | – |

(*) Nom générique proposé : Chloropromazine.

Ces composés possèdent des propriétés pharmacodynamiques très particulières, et qui seront exposées dans un autre Mémoire.

(3) P. Charpentier, *Comptes rendus*, **225**, 1947, p. 306.

(4) P. Charpentier et R. Ducrot, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 415.

(5) P. Charpentier, P. Gailliot et J. Gaudechon, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2232.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du brome sur la β-dichloracroléine.*
Note (*) de M. et M[me] **Émile Levas**, présentée par M. Marcel Delépine.

A la lumière directe du Soleil ou d'une lampe à vapeur de mercure et vers 50° le brome réagit rapidement sur la β-dichloracroléine pour donner le bromure d'acide $CCl_2=CH-COBr$. Par contre, à l'obscurité ou en lumière rouge et en atmosphère d'azote, on obtient l'aldéhyde $CCl_2Br-CHBr-CHO$. Dans d'autres conditions opératoires, on obtient un mélange renfermant en proportions variables les deux dérivés précédents.

Désirant préparer le dérivé $CCl_2Br-CHBr-CHO$, nous avons étudié l'action du brome sur la β-dichloracroléine $CCl_2=CH-CHO$ obtenue par hydrolyse du produit de condensation de $CCl_4$ avec le *n*-butoxyéthylène en présence de peroxyde de benzoyle ([1]).

Nos premiers essais nous ont donné non seulement le dérivé attendu, mais également le bromure de dichloracrylyle $CCl_2=CH-COBr$. Les rendements obtenus en ces deux dérivés étant très variables, nous avons entrepris une étude systématique de cette réaction qui nous a montré que les rendements en dérivés de substitution et d'addition dépendaient de l'éclairement, de la température, de la présence ou de l'absence d'une trace d'eau et de la présence ou de l'absence de l'oxygène de l'air. Nos résultats peuvent se résumer de la façon suivante :

1° Si l'on additionne du brome à une solution d'aldéhyde dans $CCl_4$ chauffée initialement vers 50° et exposée au Soleil ou à la lumière d'une lampe à vapeur de mercure *on obtient* après une réaction quasi instantanée et exothermique, *le bromure d'acide avec un très bon rendement* (69 à 74 %) *et sensiblement pas de dérivé d'addition;*

2° Si l'on maintient vers 50°, à l'obscurité ou à la lumière d'une ampoule inactinique rouge et en absence d'air (en atmosphère d'azote), une solution de brome et d'aldéhyde dans $CCl_4$ *on obtient* après une réaction beaucoup plus lente que la précédente, *un très bon rendement* (75 *à* 78 %) *en produit d'addition et sensiblement pas de bromure d'acide*;

3° Si l'on s'écarte des conditions opératoires précédentes, on obtient un mélange renfermant des proportions variables de bromure d'acide et de dérivé d'addition. En lumière blanche diffuse, le rendement en bromure d'acide, toutes conditions égales, s'améliore si l'on fait barboter dans le mélange un courant d'air ou si l'on ajoute le brome goutte à goutte en agitant fortement;

---

(*) Séance du 30 juin 1952.

([1]) M. et M[me] Levas, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1669 et **232**, 1951, p. 521; nous avons pu récemment faire passer le rendement de cette préparation de 32-40 à 62-63 %. (Communication à la section lilloise de la Société chimique de France du 28 mai 1952).

il diminue (et corrélativement le rendement en produit d'addition augmente) si le mélange réactionnel renferme une trace d'eau (par exemple quelques milligrammes par gramme d'aldéhyde). Les rendements dépendent également de l'éclairement du laboratoire (temps clair ou couvert).

Voici quelques résultats obtenus en faisant agir sur une solution de 5 g environ de β-dichloracroléine (séchée sur $P_2O_5$ et redistillée) dans 45 $cm^3$ de $CCl_4$ pur distillé sur $P_2O_5$, du brome bien sec pris en quantité sensiblement équimoléculaire.

| | Conditions opératoires. | Temps de décoloration du mélange. | Rendement (%) en bromure d'acide. | Rendement (%) en produit d'addition. |
|---|---|---|---|---|
| I. | Lumière solaire directe ou lumière d'une lampe à vapeur de mercure de 330 W placée à 10 cm du ballon (pyrex). Solution d'aldéhyde chauffée vers 50° avant l'addition du brome.......... | quelques secondes | 69 à 74 | 0 |
| II. | Conditions identiques à I, la solution d'aldéhyde étant initialement à température ordinaire................. | quelques minutes | 33 à 55 | 0 à 41 |
| III. | Obscurité ou lumière rouge; chauffage du mélange vers 50° (a)............ | > 1 h 30 | 28 à 40 (b) | 32 à 50 (b) |
| IV. | Lumière blanche diffuse; chauffage du mélange vers 50° (c)............... | 25 mn à plusieurs heures | 20 à 42 (b) | 26 à 63 (b) |
| V. | Conditions identiques à IV, le mélange renfermant une trace d'eau (20 à 30 mg)..................... | > 1 h 30 | 0 à 18 (b) | 54 à 78 (b) |
| VI. | Conditions identiques à III, l'air du ballon ayant été remplacé par de l'azote.......................... | > 1 h 30 | 0 | 75 à 78 (b) |

(a) Réaction plus rapide (15 à 30 mn), si l'on fait barboter un léger courant d'air dans le mélange; la présence d'un peu d'eau ou de ClH ne modifie sensiblement pas les rendements.

(b) Après 1 h 30 de chauffage.

(c) Les meilleurs rendements en bromure d'acide (35 à 42 %) furent obtenus en additionnant goutte à goutte (en 30 mn environ) et en agitant fortement le brome dissous dans une fraction des 45 $cm^3$ de $CCl_4$ à la solution chaude d'aldéhyde.

*Caractéristiques des produits obtenus.* — 1° $CCl_2{=}CH{-}COBr$ liquide incolore, irritant, $É_{15,5}$ 57,5-58°,5; $É_{760}$ 164-166° (légère décomposition); $d_4^{16}$ 1,877; $n_D^{16}$ 1,5680; dérivés : $CCl_2{=}CH{-}CO_2H$, F 75,5-76°,5; $CCl_2{=}CH{-}CONH_2$ F ($CHCl_3$) 111-112°; $CCl_2{=}CH{-}COOC_2H_5$, $É_{16}$ 63-64°; $d_4^{17,5}$ 1,283; $n_D^{17,5}$ 1,4749.

2° $CCl_2Br{-}CHBr{-}CHO$ liquide incolore se colorant rapidement en jaune, peu stable, se décomposant légèrement au cours de la distillation, $É_{16}$ 92-94°; $d_4^{20}$ 2,16 à 2,19 et $n_D^{20}$ 1,559 à 1,563 suivant les essais; donne une combinaison bisulfitique solide, réduit les liqueurs de Fehling et de Bénédict

et recolore le réactif de Schiff; analyse : ClAg+BrAg trouvé 98,55 % de la théorie pour $C_3H_2OCl_2Br_2$.

L'étude des propriétés chimiques de cet aldéhyde fera l'objet d'une prochaine Note.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Passage de la sempervirine à l'alloyohimbane.* Note (*) de MM. **Alain Le Hir**, **Robert Goutarel** et **Maurice-Marie Janot**, présentée par M. Marcel Delépine.

La sempervirine hydrogénée en solution alcoolique à $pH \geq 10$ en présence de platine Adams conduit à un alloyohimbane racémique qui a été dédoublé en un corps lévogyre identique à l'alloyohimbane préparé à partir de l'α ou de l'alloyohimbine, et en une fraction dextrogyre dont l'étude est poursuivie.

La nature pentacyclique de la sempervirine a été démontrée par deux d'entre nous avec Prelog ([1]), ([2]), l'obtention de yobyrine et de tétrahydroyobyrine permettant de montrer sa parenté avec les alcaloïdes de la série yohimbique. Sa formule définitive (I) a été établie par Woodward et Witkop ([3]) et confirmée par synthèse ([4]).

Les essais d'hydrogénation avaient conduit Schwarz et Schlittler ([5]) à l'obtention d'une octahydrosempervirine (II) hydrogénée dans les cycles A et D.

A N D (II) $\xrightarrow[H^+]{H_2Pt}$ A N $N^+$ D (I)

$\xrightarrow[OH^-]{H_2Pt}$ A B C N H N D (III)

(*) Séance du 30 juin 1952.

([1]) R. Goutarel, M.-M. Janot et V. Prelog, *Experientia*, 4, 1948, p. 24.

([2]) V. Prelog, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 588.

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 379.

([4]) R. B. Woodward et Mac Lamore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 379.

([5]) *Helv. Chem. Acta*, 34, 1951, p. 629.

En utilisant la méthode d'hydrogénation récemment décrite par Elderfield et Gray (6) à propos de l'alstonine, nous avons pu obtenir par hydrogénation de la sempervirine, en solution alcoolique à $pH \geq 10$, en présence de platine Adams (pression 35 kg), un dérivé incolore, cristallisé, auquel nous donnons le nom d'*alloyohimbane racémique* (III), F 134° (trouvé %, C 81,2; H 8,6; N 10,0; calculé % pour $C_{19}H_{24}N_2$, C 81,38; H 8,63; N 9,99).

Ce corps présente un spectre ultraviolet identique à celui du yohimbane, ce qui indique qu'il comporte le chromophore indolique des cycles A et B : $\lambda$ mμ 227, log ε 4,53; $\lambda$ mμ 281, log ε 4,01, c'est-à-dire qu'il est hydrogéné dans les cycles C et D.

Cet alloyohimbane racémique a été dédoublé par l'acide *l*-tartrique. On obtient un *l*-tartrate acide insoluble dans le méthanol présentant les mêmes constantes F 200° (dec.), $(\alpha)_D - 121°$ (py) que le *l*-tartrate acide d'alloyohimbane préparé par l'un de nous (7).

La base correspondante F 159-160°; $(\alpha)_D - 170 \pm 4°$ (py) est identique à l'alloyohimbane lévogyre d'origine naturelle (7) (trouvé %, C 81,36; H 8,68; N 10,36; calculé % pour $C_{19}H_{24}N_2$, C 81,38; H 8,63; N 9,99).

Cette identité est confirmée par la superposition des spectres infrarouges des deux bases.

Des eaux mères on retire une base dextrogyre dont le pouvoir rotatoire $(\alpha)_D + 120°$ (py) indique qu'il s'agit d'un mélange, dont nous poursuivons l'étude.

L'obtention de dérivés de la série de l'alloyohimbine par hydrogénation de la sempervirine montre que cette méthode conduit à des dérivés de la *cis*-décahydroisoquinoléine, alors que l'on sait (8) (9) que la yohimbine correspond à une *trans*-décahydroisoquinoléine.

La synthèse de la sempervirine ayant été réalisée (4), cette technique constitue une synthèse totale de l'alloyohimbane.

## CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la cyanamide sur les thiamides et la thiourée.* Note de M. **Pierre Chabrier**, Mlle **Simone-Hélène Renard** et M. **Edgard Renier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par action des thiamides ou de la thiourée sur la cyanamide en présence d'acides minéraux, on obtient les sels de la thiodiformamidine.

Si l'on chauffe en milieu alcoolique pendant 24 h au R. A, parties équimoléculaires d'un thiamide primaire tel le thiobenzamide, le thiobenzylamide, le

(6) *J. Org. Chem.*, **16**, 1951, p. 506.
(7) A. Le Hir, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2613.
(8) B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1949, p. 2559.
(9) V. Prelog, M.-M. Janot, R. Goutarel, A. Le Hir et M. Amin (sous presse).

thionicotamide, etc., et de cyanamide, on obtient avec d'excellents rendements, la thiourée qui précipite par refroidissement; la solution alcoolique renferme le nitrile correspondant au thiamide engagé. La réaction s'effectue selon l'équation $R.CS.NH_2 + CN.NH_2 \rightarrow R.CN + NH_2CS.NH_2$. Traités dans les mêmes conditions, les amides ne réagissent pas.

Le thiamide est utilisé dans cette réaction comme générateur d'hydrogène sulfuré, bien que ce dernier composé ne puisse être décelé au cours de la préparation.

Le composé intermédiaire attendu (I), premier objet de ces recherches, n'a donc pu être isolé.

$$\underset{\text{(I)}}{R.C(=NH)-S-C(=NH)-NH_2} \qquad \underset{\text{(II)}}{NH=C(NH_2)-S-C(NH_2)=NH,\ 2\,ClH}$$

Si l'on effectue la même réaction à froid dans l'alcool absolu chlorhydrique, on obtient rapidement un abondant précipité. Ce précipité n'est autre que le chlorhydrate de la thiodiformamidine (II) qui, en dépit de sa facilité d'accès, ne semble pas connu. Linnemann [1] a bien décrit le sulfure de cyanamonium (III) qu'il obtint par action du sulfure de cyanogène sur l'ammoniac et auquel Beilstein [2] attribue la structure de notre composé (II) alors qu'il s'agit d'une substance dont les caractères physiques sont différents.

Cette même thiodiformamidine (II) s'obtient encore plus simplement en remplaçant dans les mêmes conditions de milieu le thiamide par la thiourée. Les rendements sont quantitatifs, la thiourée agissant sous sa forme iso.

$$\underset{\text{(III)}}{S\begin{matrix}\diagup CN.NH_3\\ \diagdown CN.NH_3\end{matrix};} \qquad \begin{matrix}NH_2\\ NH\end{matrix}\!\!>\!C.SH + C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup N\\ \diagdown NH_2\end{matrix} \xrightarrow[ClH]{} \begin{matrix}NH_2\\ NH\end{matrix}\!\!>\!C.S.C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH\end{matrix}, \quad 2\,ClH.$$

Si l'on opère en présence d'autres acides minéraux, tels l'acide sulfurique, l'acide nitrique, etc., on obtient les sels correspondants de la thiodiformamidine.

Exemple : sulfate F 189°, nitrate expl. à 163°.

Cette réaction de condensation ne semble pas s'effectuer en présence d'acides organiques.

*Propriétés de la thiodiformamidine.* — Le dichlorhydrate obtenu par cristallisation lente à froid (II) se présente sous forme de paillettes nacrées, il fond à 178° comme la thiourée, il est stable et dépourvu de saveur amère. Très soluble dans l'eau, il se titre avec précision en présence de phénolphtaléine.

---

(1) *Ann.*, 120, 1861, p. 40.

(2) *Handbuch der org. chem.*, [4], Berlin, 1921, 3, p. 194.

Traité par l'acétate de plomb en milieu alcalin, il se désulfure en donnant du sulfure de plomb. La thiodiformamidine libérée de ses sels par la quantité calculée d'alcali fond à 146°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la diéthylamine sur les cétones α-chlorées sur un carbone tertiaire.* Note de M^lle **Henriette Larramona**, présentée par M. Marcel Delépine.

Sous l'action de la diéthylamine, les cétones α-chlorées sur un carbone tertiaire conduisent par une réaction d'élimination aux cétones éthyléniques correspondantes; cette réaction d'élimination est suivie dans certains cas d'une réaction de coupure de la double liaison.

Nous avons montré dans une Note précédente ([1]) que l'action de l'ammoniac en solution alcoolique sur les cétones α-chlorées (chlorocyclohexylméthyl, ou phényl ou cyclohexyl cétones et cétones du type $R'R''C(Cl)COR$ avec $R'=R''=C_2H_5$ ou $CH_3$ et $R=C_6H_5$), conduit, indépendamment de la nature des radicaux substituants fixés sur le carbonyle et sur le carbone porteur d'halogène, aux aminocétones par une réaction de substitution. Dans le cadre de cette étude, nous avons examiné l'action de la diéthylamine sur ces mêmes cétones. Nous avons constaté qu'un excès de diéthylamine dans l'alcool ne provoque pas, comme l'ammoniac, une réaction de substitution, mais donne lieu dans tous les cas étudiés, à une réaction d'élimination (Rdt 80 %) ([2]).

$$>\underset{\substack{|\\ Cl}}{C}-\underset{\substack{\|\\ O}}{C}- \;+\; NH(C_2H_5)_2 \;\rightarrow\; >C=\underset{\substack{\|\\ O}}{C}- \;+\; NH(C_2H_5)_2,\ HCl.$$

Nous n'avons constaté dans les conditions expérimentales adoptées, ni la formation d'amide par une réaction de transposition du type Favorsky, ni la formation d'époxyamine ([3]). Ces résultats montrent que la diéthylamine et l'ammoniac, tout en conduisant à des produits différents, agissent préférentiellement sur la fonction halogénée et non sur le carbonyle.

La différence dans la nature des composés obtenus par l'action de ces deux réactifs sur une même cétone chlorée ne semble pas être due au fait que la diéthylamine (pK 3,0) est plus basique que l'ammoniac (pK 4,75); en effet, il a été montré ([4]) que la potasse alcoolique de basicité beaucoup plus élevée donne lieu, comme l'ammoniac, dans des conditions analogues, à une réaction

---

([1]) Larramona, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 849.

([2]) Seule la (chloro-1 cyclohexyl) phényl-cétone donne un rendement de 50 %.

([3]) Mousseron, Julien et Canet, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 479.

([4]) Charpentier-Morize et Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, **17**, 1950, p. 416.

de substitution ([5]). Nous pensons que cette différence peut être attribuée au facteur stérique, la diéthylamine présentant un encombrement stérique nettement supérieur à celui de l'ammoniac ([6]).

Il est intéressant de signaler que pour certaines cétones α-chlorées ($R = C_6H_5$, $R' = R'' = C_2H_5$ ou $CH_3$) nous n'avons pas isolé la cétone éthylénique (II) correspondante, mais une cétone saturée (butyrophénone, propiophénone) de poids moléculaire inférieur.

Pour montrer que ces cétones saturées résultent de la coupure de la double liaison de la cétone éthylénique initialement formée par un excès de diétylamine, nous avons fait agir ce réactif sur l'isopropénylphényl cétone préparée par la réaction de Mannich ([7]) (voie *a*). Cette réaction de coupure de la double liaison (voie *b*) peut être considérée comme l'inverse de la réaction de Mannich.

$$\underset{\text{(II)}}{CH_3{-}C({=}CH_2){-}C({=}O){-}C_6H_5} \;\underset{a}{\overset{NH(C_2H_5)_2,\ b}{\rightleftarrows}}\; CH_3{-}CH(CH_2{-}N(C_2H_5)_2){-}C({=}O){-}C_6H_5$$

$$(CH_3)_2C(Cl){-}C({=}O){-}C_6H_5 \xrightarrow{NH(C_2H_5)_2} \text{(II)}$$

$$CH_3{-}CH_2{-}C({=}O){-}C_6H_5 \;\underset{b}{\overset{a}{\rightleftarrows}}\; CH_3{-}CH(CH_2{-}N(C_2H_5)_2){-}C({=}O){-}C_6H_5 \qquad \left(a:\ +\ HC{\lessdot}^{O}_{H} + NH(C_2H_5)_2\right)$$

En conclusion, l'action de la diéthylamine se porte, dans les conditions expérimentales adoptées, sur la fonction halogénée de la cétone α-chlorée; cependant, elle ne conduit pas, comme celle de l'ammoniac, à une aminocétone, mais à une cétone éthylénique.

*Partie expérimentale.* — La cyclohexenylcyclohexylcétone, la cyclohexenylphénylcétone, la cyclohexenylméthylcétone ont été obtenues avec des rendements respectifs de 87, 50 et 78%, par action d'un excès (3 mol pour 1 mol) de diéthylamine 3N en solution alcoolique sur la cétone chlorée correspondante.

La (chloro-1 méthyl-1 éthyl) phénylcétone, la (chloro-1 éthyl-1 propyl) phénylcétone conduisent dans les mêmes conditions à la propiophénone et à la butyrophénone. Les rendements sont respectivement de 93% et de 82%.

La propiophénone a également été obtenue par action de la diéthylamine sur l'isopropénylphénylcétone.

---

([5]) Dans certains cas, la réaction de substitution est accompagnée d'une réaction de transposition ([4]).

([6]) Une étude ultérieure du comportement de réactifs de basicité différente et d'encombrement stérique variable nous permettra de confirmer cette hypothèse.

([7]) Burckhalter, Reynold et Fuson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4184.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques colorants azoïques dérivés de l'hydroxy-4 quinaldine.* Note de M. **Jean Décombe** et M[lle] **Geneviève Bouchet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Au cours de publications antérieures (¹) l'un de nous a décrit quelques substances colorées et colorantes obtenues par condensation de la chloro-4 quinaldine avec une série de composés à groupement méthylénique actif, dont la constitution est intermédiaire entre celle des cyanines et celle des indigoïdes. Poursuivant l'étude des dérivés 4-substitués de la quinaldine, nous nous sommes proposé d'étudier la condensation des sels de diazonium avec l'hydroxy-quinaldine elle-même qui nous avait servi de matière première pour la préparation de la chloro-4 quinaldine.

Il est établi, en effet, que l'hydroxy-2 et l'hydroxy-4 quinoléine ne réagissent pas avec les sels de diazonium (²). Mais l'introduction d'un substituant en position 2 dans l'hydroxy-4 quinoléine doit faire apparaître le caractère phénolique du groupement hydroxyle, car Meyer et Vittenet ont réussi à copuler la dihydroxy-2.4 quinoléine avec de nombreux sels de diazonium (³). On peut penser que cette substitution empêche le passage de la forme énol à la forme cétone, transformation bien connue dans la chimie de la pyridine, et qui peut être rendue responsable de l'inactivité de la molécule.

OH … N ⇌ O … NH

L'expérience confirme cette hypothèse, car nous avons préparé un certain nombre de colorants azoïques par copulation de l'hydroxy-4 quinaldine avec quelques sels de diazonium. Toutefois un certain nombre de remarques sont à faire. Le caractère phénolique du groupement hydroxyle paraît peu marqué et la vitesse de copulation semble petite. En effet, la réaction, lorsqu'elle est possible, ne peut se faire qu'en milieu correctement tamponné au moyen de l'acétate de sodium par addition d'acide acétique au milieu réactionnel, immédiatement après avoir versé le sel de diazonium dans la solution alcaline et froide d'hydroxy-quinaldine. En outre, il n'a pas été possible, en dépit d'essais multiples conduits dans des conditions très différentes, de copuler les sels de diazonium de l'α et de la β-naphtylamine dont la décomposition est

(¹) *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 345 et **229**, 1949, p. 372.

(²) Courtot et Hartman, *Bull. soc. chim.*, 51, 1932, p. 1179.

(³) *Ann. chim.*, **17**, 1932, p. 295.

plus rapide que la condensation. Il en est de même avec les dérivés sulfonés de ces acides. Il est intéressant de noter qu'avec ces derniers (acides J. H. R. G., ...) on observe bien la formation d'un colorant, mais on récupère intégralement l'hydroxy-quinaldine mise en œuvre; le colorant formé peut s'obtenir directement, en l'absence de quinaldine, par action du carbonate de sodium sur les sels de diazonium de ces acides. Il s'agit ici de la condensation du diazo sur lui-même, avec formation rapide d'un azoïque interne comme cela a déjà été observé pour les acides J et H ([4]).

Les condensations avec : l'*o*- et la *p*-toluidine, l'*o*-anisidine, l'*o*-chloraniline, la benzidine, la tolidine, la dianisidine, nous ont conduits aux nouveaux composés suivants où $C_{10}N_8ON$ représente le radical hydroxy quinaldine.

*o-toluène-azo-3 hydroxy-4 quinaldine*

$$(C_{10}H_8ON)N{=}N{-}C_6H_4{-}CH_3$$

fines aiguilles orangées fondant à 200°.

*p-toluène-azo-3 hydroxy-4 quinaldine*

$$(C_{10}H_8ON)N{=}N{-}C_6H_4{-}CH_3$$

paillettes rouges fondant à 216°.

*o-méthoxy-benzène-azo-3 hydroxy-4 quinaldine*

$$(C_{10}H_8ON)N{=}N{-}C_6H_4{-}OCH_3$$

fines aiguilles jaune orangé fondant à 199°.

*o-chloro benzène-azo-3 hydroxy-4 quinaldine*

$$(C_{10}H_8ON)N{=}N{-}C_6H_4{-}Cl$$

aiguilles orangées fondant à 198-199°.

*Diphényl-4.4' bis-(azo-3 hydroxy-4 quinaldine)*

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}N{=}N{-}(C_{10}H_8ON) \\ | \\ C_6H_4{-}N{=}N{-}(C_{10}H_8ON) \end{array}$$

cristaux rouge brun fondant au-dessus de 320°.

*Ditolyl-4.4' bis-(azo-3 hydroxy-4 quinaldine)*,

$$\begin{array}{l} CH_3{-}C_6H_3{-}N{=}N{-}(C_{10}H_8ON) \\ \quad\quad | \\ CH_3{-}C_6H_3{-}N{=}N{-}(C_{10}H_8ON) \end{array}$$

cristaux rouge brun fondant au-dessus de 320°.

---

([4]) D. R. P. 73276, Friedl. 3, p. 490 et D. R. P. 92012; Friedl. 4, p. 610.

*Diméthoxy-diphényl-4-4' bis-(azo-3 hydroxy-4 quinaldine)*

$$\begin{array}{c} CH_3O-C_6H_3-N{=}N-(C_{10}H_8ON) \\ | \\ CH_3O-C_6H_3-N{=}N-(C_{10}H_6ON) \end{array}$$

cristaux noirs à reflets pyriteux fondant au-dessus de 320°.

Ces colorants teignent la laine en bain légèrement acide.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des acides sur le quinol du dihydroxy-2.6 diphényl-9.10 anthracène.* Note (*) de MM. **André Étienne** et **Jean Salmon**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Préparation du quinol du dihydroxy-2.6 diphényl-9.10 anthracène. Action des acides sur ce quinol et préparation d'une fuchsone anthracénique et d'une nouvelle orthoanthraquinone.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons indiqué le comportement, vis-à-vis des acides, du quinol de l'hydroxy-2 diphényl-9.10 anthracène, I. Nous indiquons ci-dessous les réactions, dans des conditions analogues, du quinol portant un deuxième hydroxyle en 6 : le tétrahydroxy-2.6.9.10 diphényl-9.10 dihydro-9.10 anthracène, II, $(C_{26}H_{20}O_4)F_{inst}$ 305-306°, obtenu à cette occasion, en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur la diacétoxy-2.6 anthraquinone, les essais de phénylation directe de la dihydroxy-2.6 anthraquinone n'ayant donné aucun résultat.

*a. Action des acides faibles.* — Le chauffage du quinol dihydroxylé-2.6, II, au reflux de l'acétate d'éthyle à 10 % d'acide acétique, provoque, tout comme avec le quinol monohydroxylé-2, I, une halochromie rouge. Après traitement par l'eau on aboutit à la formation d'une fuchsone par monodéshydratation, le céto-2 dihydroxy-6.9 diphényl-9.10 dihydro-2.9 anthracène, IV, $(C_{26}H_{18}O_3)$ $F_{inst}$ 267-268°, alors que le quinol I n'est pas transformé ; la transformation de ce dernier en fuchsone, III, n'a lieu, ainsi qu'on l'a déjà annoncé ([1]), que par simple chauffage sous vide.

La fuchsone IV, tout comme son analogue III, est capable de fixer l'eau en milieu alcalin pour redonner les quinols correspondants, c'est-à-dire le quino-initial, $F_{inst}$ 305-306°, et son diastéréoisomère $F_{inst}$ 247-248°. Par réduction (IK acétique), elle donne, comme le quinol, II, le dihydroxy-2.6 diphényl-9.10 anthracène, V, $F_{inst}$ 281-282°, obtenu antérieurement par fusion alcaline du diphényl-9.10 anthracène disulfonate de sodium-2.6 ([2]).

---

(*) Séance du 23 juin 1952.

([1]) A. Etienne et J. Salmon, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 338.

([2]) A. Etienne, J.-C. Lepeley et R. Heymès, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 16, 1949, p. 835. Le point de fusion du produit obtenu par les dérivés sulfonés n'était que de 266-267°. Il a pu être élevé à 279-280°, par cristallisation lente dans l'éther.

*b. Action des acides forts.* — Les acides chlorhydrique et sulfurique à 1 °/₀₀ dans le méthanol à froid donnent, comme dans le cas du quinol I, les éthers méthyliques en méso, que l'on parte, soit de II, soit de la fuchsone correspondante, IV. Ici on aboutit au dihydroxy-2.6 diméthoxy-9.10 diphényl-9.10 dihydro-9.10 anthracène ($C_{28}H_{24}O_4$) $F_{inst}$ 285-286°.

Si l'on traite le quinol II, ou la fuchsone IV, par l'acide sulfurique à 1 % dans l'acide acétique à *froid*, ou mieux par l'acide sulfurique ou chlorhydrique à 1 % dans l'alcool méthylique ou éthylique, l'acide acétique ou le dioxane aqueux, au *reflux*, on aboutit à un mélange en quantités à peu près équivalentes d'anthradiol, V, et d'une orthoquinone hydroxylée, l'hydroxy-6 diphényl-9.10 anthraquinone-1.2, VII, ($C_{26}H_{16}O_3$) $F_{inst}$ 342-343°. Dans cette réaction, on peut, admettre qu'il se forme intermédiairement par migration anionoïde, le trihydroxy-1.2.6 diphényl-9.10 anthracène, VI, corps probablement très instable, qui s'autoxyderait spontanément en l'orthoquinone correspondante, VII. Ce comportement est différent de celui du quinol monohydroxylé, I, lequel, traité par l'alcool méthylique, dans les mêmes conditions, fournit le *bis* mésoéther méthylique, et qui, dans l'acide acétique à 1 % d'acide chlorhydrique à chaud, présente seulement une halochromie, avec régénération du quinol, I, par addition d'eau.

Avec une forte concentration en acide chlorhydrique (HCl gazeux) à *froid* les résultats sont différents. Ainsi en milieu acétique le quinol, II, et sa fuchsone, IV, se transforment en un dérivé anthracénique chloré que nous avons identifié comme étant un chloranthradiol : le chloro-1 dihydroxy-2.6 diphényl-9.10 anthracène, VIII ($C_{26}H_{17}O_2Cl$)$F_{inst}$ 223-224°. Le chlore est indubitablement fixé en $\alpha$ dans ce corps, car, par oxydation chromique il fournit la même quinone que ci-dessus, l'hydroxy-6 diphényl-9.10 anthraquinone-1.2, VII, dont la structure a été établie par une série d'expériences que nous publierons plus tard. De plus, le chloranthradiol, VIII, traité par le sulfate de méthyle en milieu alcalin, donne un diéther, le chloro-1 diméthoxy-2.6 diphényl-9.10 anthracène, IX, $F_{inst}$ 187-188°, que nous avons identifié avec le produit obtenu par J. Robert [3] en faisant agir l'acide chlorhydrique sur le

[3] *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1221.

quinol du diméthoxy-2.6 diphényl-9.10 anthracène et qui avait été considéré alors comme l'isomère chloré en 3. Rappelons que nous avions déjà trouvé une réaction similaire avec le quinol monohydroxylé-2, I, et son dérivé *o*-méthylé en 2 qui se transformaient par HCl concentré respectivement en chloro-1 hydroxy-2 diphényl-9.10 anthracène ou son dérivé *o*-méthylé ([1]). Il en résulte donc que, dans ces transformations de type anionoïde, le chlore se fixe bien en $\alpha$ et non en $\beta$ comme on aurait pu le penser d'après les résultats déjà obtenus par E. Bergmann et O. Blum-Bergmann sur le mésodichlorure de diphénylanthracène ([4]).

Si l'on compare les réactions obtenues avec les quinols I et II, on constate que le corps dihydroxylé-2.6 est beaucoup plus réactif que le corps monohydroxylé-2. D'autre part, la formation de la diphényl-9.10 anthraquinone-2.6, X, que nous avions envisagée par une double déshydratation en milieu acide du quinol, II, semble aléatoire.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Anticathodes filiformes : application à la diffraction des rayons X par les cristaux.* Note (*) de M. **Jean Barraud** et Mlle **Claire Pierrée**, transmise par M. Charles Mauguin.

Une anticathode constituée par un fil métallique très fin permet d'obtenir des diagrammes de diffraction d'une haute définition. Application à l'étude des taches de Laue focalisées et à la mise en évidence des textures cristallines.

La description d'une anticathode constituée par un fil métallique fin a fait l'objet d'une Note précédente ([1]).

La finesse de la source de rayons X ainsi obtenue suggère immédiatement la combinaison du dispositif avec un monochromateur à cristal courbé : le diamètre du fil, inférieur à la largeur du doublet $K\alpha_1 K\alpha_2$ pour un monochromateur de caractéristiques courantes, devrait permettre l'élimination d'une des deux composantes. Malheureusement, les fils de cuivre et de molybdène que nous avons utilisés se sont montrés trop fragiles, dans les conditions expérimentales où nous nous trouvions, pour supporter un débit d'électrons compatible avec une observation à l'écran du faisceau de rayons X réfléchi par le monochromateur; le réglage devenait ainsi très difficile et nous avons dû abandonner momentanément cet ordre de recherches.

Par contre, comme nous l'avons signalé, les fils de tungstène se prêtent bien à un fonctionnement continu et à une émission de rayons X relativement

---

([4]) *J. Am. chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1439.

(*) Séance du 30 juin 1952.

([1]) J. Barraud, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 614.

intense; nous avons donc appliqué le dispositif à l'étude de certains aspects de la méthode de Laue.

Dans ces expériences, le fil $f$ (*fig.* 1) de diamètre $\delta$ faisait un angle de 10° avec l'axe $x'x$; il recevait un faisceau d'électrons E, du diamètre $\Delta$. La source, vue dans la direction $x'x$, avait donc pour dimensions apparentes $\delta$ et $\Delta \sin 10°$; $\delta$ était de l'ordre de 30 $\mu$, $\Delta$ variait de quelques dixièmes de millimètre à quelques millimètres suivant que le faisceau d'électrons était focalisé ou non.

1. *Étude de la focalisation des taches de Laue.* — On sait ([2]), ([3]), ([4]), ([5]) que si la relation

$$d \sim l \cos^2 2\theta$$

est vérifiée entre l'angle de Bragg $\theta$ et les distances $d$ et $l$ du cristal, respectivement à la pellicule et à la source, on obtient de celle-ci une *pseudo-image* dont les aberrations ont été étudiées ([5]). L'utilisation d'une anticathode filiforme apporte à la théorie une vérification nouvelle particulièrement convaincante.

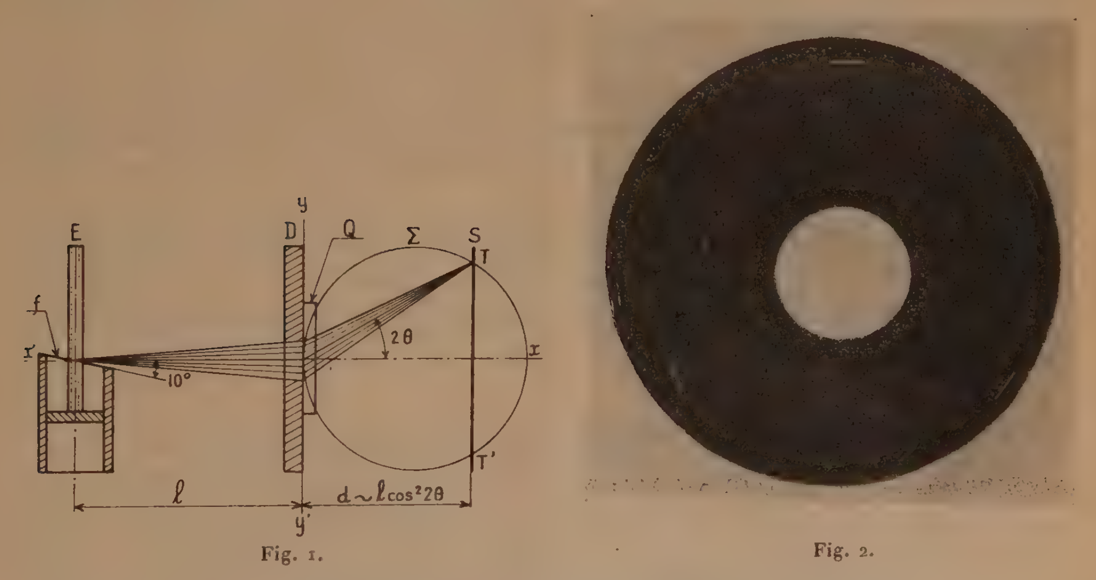



Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Méthode de Laue avec anticathode filiforme et focalisation.

Fig. 2. — Diagramme de Laue focalisé d'une lame de quartz (0001). Anticathode filiforme. Émulsion à grain fin, pose 14 h. (Réduit de moitié.)

La figure 1 montre la disposition de l'expérience. Le faisceau est limité par le diagramme D, percé d'un trou de 5 mm de diamètre. Contre ce trou est appliquée une lame de quartz Q, épaisse de 0,23 mm parallèle à (0001).

---

([2]) L. Bragg, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1912.
([3]) C. S. Barrett et C. E. Howe, *Phys. Rev.*, 39, 1932, p. 889-897; *voir* p. 891.
([4]) J. Barraud, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 683.
([5]) J. Barraud, *Bull. Soc. franç. Min.*, 74, 1951, p. 223-372; *voir* p. 256-399.

La surface sensible S est placée à la distance $d$ correspondant à la focalisation pour l'angle de Bragg $\theta$; elle coupe la sphère de focalisation $\Sigma$ suivant le cercle de trace TT′. On sait ([5]) que, dans ces conditions, un foyer *ponctuel* donnerait sur le cercle une image *linéaire*. Un foyer *linéaire* donnera une image en général *allongée* et *élargie*, sauf pour les plans réticulaires passant par $yy'$ qui fourniront des images seulement allongées, donc *linéaires* et *fines*.

Ces conclusions se vérifient nettement sur le diagramme (*fig.* 2) qui montre une série de taches linéaires situées sur le cercle de focalisation et sur des cercles voisins.

*Il y a lieu d'insister sur le fait que ces raies, dont les plus fines ont une largeur inférieure au dixième de millimètre, sont produites par un faisceau limité uniquement par un diaphragme de 5 mm de diamètre.*

2. *Mise en évidence des textures.* — Chaque cristallite d'un échantillon polycristallin donne un diagramme de Laue. Si le foyer est fin et le faisceau focalisé, les taches des différents diagrammes seront distinctes et leur aspect renseignera sur les dimensions, l'orientation, les déformations, etc. des cristallites. On verra l'intérêt de ces diagrammes dans les travaux de Leonhardt ([6]), de A. Guinier et J. Tennevin ([7]) et de A. Guinier et R. Le Roux ([8]).

Notre dispositif semblait convenir à ce mode d'étude des textures et nous avons en effet obtenu des diagrammes d'aluminium recuit dont les taches, extrêmement fines, se prêteraient à une étude intéressante mais qui sortirait du cadre de cette Note.

Le dispositif est d'une réalisation simple et, comme nous pensons l'avoir montré, il peut se prêter à des recherches intéressantes; mais il nécessiterait pour devenir d'un emploi plus courant un certain nombre de perfectionnements dont l'étude est en cours.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Réalisation de demi-diagrammes symétriques Debye-Scherrer, par transmission, en rayonnement filtré.* Note de M. **Adolphe Jean Rose**, présentée par M. Charles Mauguin.

Dans les problèmes d'identification de substances cristallines ou de modification de leur structure, l'observation sur les diagrammes de poudre, des raies correspondant à de grands intervalles réticulaires est très importante. C'est le cas de nombreux minéraux tels que les argiles.

Il est possible de doubler la dispersion d'une chambre classique en plaçant la substance à analyser non plus au centre, mais au niveau de la surface cylindrique comme dans les chambres à focalisation de Seeman-

([6]) *Z. Krist.*, 63, 1926, p. 478-495.

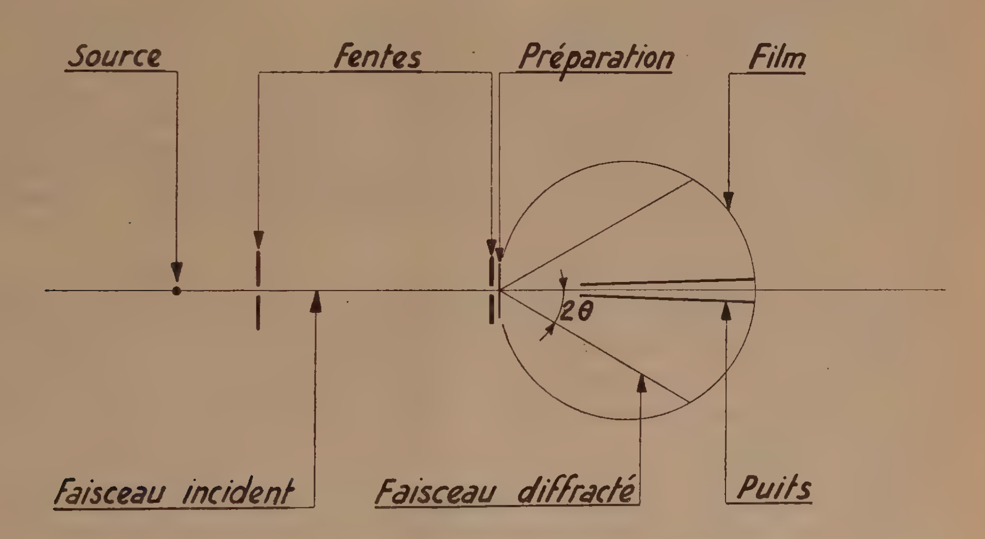
([7]) *Acta Cristallographica*, 2, 1949, p. 133.

([8]) *Revue de Métallurgie*, 47, 1950, p. 149-157.

Bohlin. Mais celles-ci ne peuvent donner de diagrammes symétriques que pour les grands angles de diffraction. Aux petits angles, il faut opérer par transmission et utiliser le rayonnement convergent d'un monochromateur à lame courbe (montage de A. Guinier).

Dans cette Note on montre qu'il est possible d'obtenir également d'excellents diagrammes à raies très fines, du même type, avec des temps de pose relativement courts, en utilisant un faisceau de rayons X parallèles et filtrés.

*Le montage* est très simple. La plaquette échantillon est placée sur le support tournant des spectrographes déjà décrits ([1]). Un collimateur à fentes limite un faisceau incident étroit de rayons X parallèles. Une seule fente placée près de l'échantillon suffit si l'on utilise un tube à foyer fin. Le faisceau traverse la chambre diamétralement et est reçu dans un puits étroit et profond (*fig.* 1).




Outre la grande dispersion ainsi obtenue, ce dispositif présente de nombreux avantages :

*a*. Comme dans les chambres à focalisation déjà citées, aucun appareil de centrage de l'échantillon n'est nécessaire. La plaquette échantillon, grâce à une butée, a une position bien déterminée par construction. D'autre part, la distance entre l'échantillon et le film est plus courte que dans une chambre Debye-Scherrer de même dispersion; il en résulte, du fait d'une moins grande absorption par l'air, des temps de pose plus courts et une plus grande finesse de raie.

([1]) A.-J. Rose, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 73, 1950, p. 63-92.

Mais l'utilisation d'un faisceau étroit de rayons X parallèles permet, en outre :

*b*. D'éviter l'emploi d'un monochromateur et de raccourcir les temps de pose;

*c*. D'utiliser une très faible quantité de substance;

*d*. D'obtenir des diagrammes parfaitement symétriques du fait de la superposition dans le faisceau incident, des trajets des radiations $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$.

Des diagrammes présentant des raies d'épaisseur de l'ordre de 0,1 mm, sans voile central ont été réalisés sur ce principe, avec un tube à foyer fin et une fente de 0,1 × 2 mm placée près de l'échantillon.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de la fécondation chez quelques Graminées de type nucléaire euréticulé ou réticulé*. Note de M. **Bernard Vazart**, présentée par M. Raoul Combes.

Chez certaines Graminées dont les noyaux somatiques sont de type réticulé : (*Hordeum*, *Triticum*, *Secale*), les processus de fécondation sont toujours identiques : le tube pollinique ne pénètre pas à l'intérieur du sac à l'entrée duquel il libère les deux gamètes ♂. L'un se fusionne avec le noyau de l'oosphère, l'autre avec l'un des deux noyaux polaires qui demeurent indépendants jusqu'à la première mitose de l'albumen.

Nous avons décrit précédemment [1] les processus intimes de la fécondation chez quelques espèces à noyaux euchromocentriques. Comparativement, nous avons étudié les mêmes phénomènes chez un autre groupe de plantes, de la famille des Graminées, dont les noyaux somatiques sont de type euréticulé ou réticulé, et constaté qu'ils se déroulent de façon un peu différente.

En effet, chez une dizaine d'espèces appartenant aux genres *Hordeum*, *Triticum* et *Secale*, l'extrémité antérieure du sac embryonnaire arrive au contact des téguments ovulaires qui présentent une certaine rigidité. L'orifice micropylaire est dépourvu de toute élasticité et se prête mal à l'entrée du tube pollinique. Par suite, sitôt engagée dans cette sorte d'entonnoir très court, l'extrémité du tube se trouve bloquée et son contenu exerce sur l'enveloppe une pression suffisante pour projeter les gamètes ♂ à l'intérieur du sac dans le massif reproducteur ♀. Celui-ci compte cinq noyaux : trois d'entre eux sont isolés dans des cellules bien individualisées et caractéristiques, ce sont les deux synergides et l'oosphère, deux autres sont réunis dans une masse cytoplasmique peu définie, ce sont les noyaux polaires qui ne fusionnent pas avant la fécondation. Ces différents noyaux

---

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 356.

sont peu chromatiques et ont une structure propre en rapport avec celle des noyaux somatiques (²). Ils possèdent un unique nucléole volumineux creusé d'une ou de plusieurs vacuoles. Les gamètes ♂ réduits à l'état de noyaux sont au contraire très chromatiques. Ils ont même aspect que dans le grain de pollen, mais paraissent un peu plus contractés. Ce sont deux noyaux habituellement identiques, réniformes ou sphériques. La chromatine y dessine un réseau de filaments très serrés, étroitement intriqués et ne laissant apparaître aucune structure précise. On n'y reconnaît pas de nucléole.

Leur déplacement dans le sac embryonnaire est toujours fort rapide et il n'est pas aisé de décomposer les différentes phases de leur trajet depuis le micropyle jusqu'aux noyaux reproducteurs ♀. Généralement les stades les moins avancés qui aient été observés les montrent déjà au contact de ceux-ci. L'un d'eux, sphérique et très dense, est accolé au noyau de l'oosphère, tandis que l'autre, oblong, se trouve alors engagé dans l'un quelconque des noyaux polaires, à l'intérieur duquel il s'allonge rapidement. Son contour s'estompe et le peloton de chromatine se délie peu à peu, puis émet, vers les régions internes, des filaments d'abord enchevêtrés les uns aux autres et d'allure sinueuse. Le réseau ♂ se relâche totalement et occupe tout l'espace intranucléaire ♀. A ce moment, on observe des images identiques dans les deux noyaux polaires qui, par ailleurs, renferment chacun un gros nucléole sphérique et vacuolisé.

La pénétration du second gamète à l'intérieur de l'oosphère s'effectue beaucoup plus lentement. On voit ce petit noyau très chromatique s'avancer progressivement dans le noyau ♀ dont la structure ne se trouve pas modifiée pour autant. Il reste appliqué un certain temps à la périphérie interne de ce dernier. Puis il augmente sensiblement de volume, se déforme et gagne les régions profondes. D'aspect moins compact, il se détache des sortes de bras très grêles, ensuite des filaments de plus en plus nombreux qui se répartissent en tous sens dans le nucléoplasme ♀. Au cours de cette migration, un nucléole apparaît dans ce réseau de plus en plus dilaté et augmente rapidement de volume jusqu'à atteindre une taille analogue à celle du nucléole ♀. Cependant la structure du noyau ♀ se modifie quelque peu, la chromatine se déplace vers l'intérieur : tous les éléments ♂ et ♀ se trouvent bientôt réunis. On ne distingue plus alors qu'un amas de filaments semblables, mêlés les uns aux autres, et enserrant les deux gros nucléoles centraux. A ce stade, il n'est plus possible d'identifier les constituants initiaux des noyaux ♂ et ♀.

---

(²) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 178.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Différenciation et structure des anthérozoïdes de certains Ptéridophytes.* Note de Mme **Jacqueline Vazart**, présentée par M. Raoul Combes.

A la suite de la dernière mitose spermatogène on observe aux pôles télophasiques des corpuscules globuleux provenant sans doute du développement des centrosomes, et qui, par étirement et enroulement donnent naissance à l'organe cilifère. Leur croissance et la différenciation des noyaux sont liées. Le cytoplasme est réduit à une gaine entourant la partie postérieure de l'anthérozoïde mûr.

La première phase de la spermatogénèse chez les Ptéridophytes aboutit à la formation d'un nombre donné de cellules dans chaque anthéridie. Ce nombre varie, d'ailleurs, pour chaque espèce autour d'une valeur qui est de beaucoup la plus fréquente : généralement 32 ou 64, et qui correspond au déroulement préalable de 4, 5, 6 *n*, séries de mitoses spermatogènes simultanées. Celles-ci ont déjà été décrites chez *Equisetum arvense*, *Pteris Ouwardi*, *P. longifolia*, *Scolopendrium vulgare*, *Asplenium Trichomanes* et *Adiantum* sp. (1). Nous avons observé sur les mêmes plantes et sur *Athyrium Filix-femina* la suite de la différenciation de l'anthérozoïde.

La dernière division des noyaux contenus dans l'anthéridie est caractérisée par la présence de « centrosomes », simples granules dont l'apparition précède le début de la prophase et qui persistent aux pôles fusoriaux jusqu'en fin d'anaphase. Quoique ce point n'ait pu encore être précisé avec certitude, il est probable que ces deux corpuscules, en position diamétralement opposée, sont émis par le noyau.

Au début de la télophase, les chromosomes se groupent selon une disposition spéciale qui, d'ailleurs, est déjà réalisée à la fin de chacune des précédentes mitoses et, parfois, dans les cellules somatiques du prothalle; pour la plupart en forme d'U ou de V, ils sont rangés en couronne autour du pôle vers lequel leur pointe se recourbe. Ils délimitent ainsi une sorte de cuvette où, cette fois, se trouve logé un corpuscule arrondi, de la taille d'un jeune nucléole, qui a par conséquent remplacé le centrosome; il en procède vraisemblablement. Nous le désignerons désormais par le terme de blepharoplaste. Ces figures s'observent après coloration par l'hématoxyline et le violet de gentiane. Par contre, le réactif de Feulgen ne teinte évidemment que les éléments chromosomiques.

Les transformations télophasiques : déroulement des chromonémas, reconstitution du nucléoplasme et de la membrane nucléaire, réapparition des nucléoles sont particulièrement lentes. Le noyau a le temps de s'arrondir et de grossir notablement avant qu'elles ne s'effectuent. Pendant ce temps,

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1575.

le blépharoplaste s'écarte, s'accroît et devient plus chromatique; la membrane cellulaire se forme.

Chez la plupart des espèces (*A. Trichomanes*, *S. vulgare*, *P. Ouwardi*, *E. arvense*) ce stade est suivi par une véritable interphase au cours de laquelle les noyaux présentent leur structure habituelle et sont accompagnés chacun de leur blépharoplaste globuleux. Mais, chez d'autres, cette étape peut être considérablement abrégée (*P. longifolia*) ou même supprimée (*Ath. Filix-femina*). Dans ce dernier cas il ne se reconstitue pas de nucléole ni de membrane nucléaire.

Quoi qu'il en soit le blépharoplaste se déforme bientôt en un corps tétraédrique d'aspect granuleux et hétérogène tandis que, le cas échéant, la membrane nucléaire s'estompe et les nucléoles diminuent de taille progressivement. Corrélativement les cordons chromosomiques s'affirment, comme en prophase, et se disposent parallèlement les uns aux autres cependant que l'importance du nucléoplasme décroît. Cette évolution s'accentue et, alors que les nucléoles en régression demeurent groupés face au blépharoplaste, les chromosomes qui s'allongent et s'épaississent de plus en plus s'enroulent en hélice à l'intérieur de la membrane encore repérable.

Après la disparition de cette dernière, de profondes fissures apparaissent au sein du complexe nucléaire. Le blépharoplaste s'est alors étiré en une lame hyaline qui entoure plus de la moitié du noyau : il a perdu peu à peu de sa chromaticité et est devenu à peine discernable; une substance incolore le sépare du corps nucléaire, tandis que le cytoplasme est refoulé à l'autre extrémité de la cellule. Ce blépharoplaste s'enroule donc à l'un des pôles cellulaires. Il est suivi dans ce mouvement par le noyau, lequel n'est plus constitué que d'éléments chromosomiques, disposés côte à côte dans une petite quantité de nucléoplasme en un écheveau pelotonné sur lui-même, dont l'une des extrémités se soulève et s'accroche à la partie postérieure du futur organe cilifère. Dès lors, il ne se produira plus que des modifications d'importance secondaire, quoique spectaculaires. Après une phase de déchromatinisation relative pendant laquelle ils ne se colorent plus que faiblement par le réactif de Feulgen, les chromosomes deviennent jointifs et le noyau se condense soit en un fuseau allongé (*E. arvense*, *A. Trichomanes*, etc.), soit en une bande effilée de très faible épaisseur (*Pteris*), dont l'enroulement hélicoïdal devient de plus en plus apparent. L'extrémité antérieure gagne vers celle du blépharoplaste qu'elle rejoint ou non suivant les espèces. Ce dernier revêt également son aspect définitif, on distingue l'épaississement plus chromatique qui longe sa bordure libre (*lateral-bar* et *border brim*) ainsi que la bande cilifère et la ligne d'insertion des flagelles. Nous n'avons pu déterminer, sur ces coupes incluses dans la paraffine et collées à l'albumine le moment d'apparition de ces derniers. Quant au cytoplasme, il se trouve réduit à une mince gaine enserrant le noyau.

Cette structure est également celle que nous avons observée *in vivo* au contraste de phase sur des anthérozoïdes en suspension et sur des frottis traités suivant diverses techniques. L'organisation des cellules reproductrices ♂ répond toujours à ce schéma général, mais chaque espèce est caractérisée par des traits particuliers : taille et forme de l'hélice, position réciproque du noyau et de l'organe locomoteur, nombre des cils, etc. La formation d'une vésicule cytoplasmique, plus fréquente chez certaines espèces (*Adiantum* sp.), paraît due à un phénomène de coagulation lié à des conditions sublétales.

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *L'équilibre protidique du Blé.* Note (*) de MM. **Jules Carles**, **Louis Soubiès**, **Roger Gadet** et **Pierre Maury**, présentée par M. Albert Demolon.

Les taux protidiques des différentes parties du pied Blé s'ordonnent suivant un équilibre propre à chaque variété et caractéristique de chaque stade de développement : tallage, croissance, fructification.

L'évolution physiologique du Blé passe par trois phases caractéristiques : l'équilibre de tallage, l'équilibre de croissance et l'équilibre de fructification.

L'équilibre de tallage englobe tout le pied, c'est-à-dire tous les brins issus du même grain, tandis que l'équilibre de croissance s'organise dans un seul brin et l'équilibre de fructification se centre autour de l'épi.

L'équilibre de croissance s'installe dès que l'épi quitte le plateau de tallage, et l'équilibre de fructification lorsque cet épi prend de l'importance et dépasse le dixième du poids total du brin, à la veille de l'épiaison.

Pour la variété Docteur Mazet nous allons considérer cet équilibre en nous bornant cette fois aux seuls protides envisagés dans leur masse globale.

Lorsque l'épi n'atteint pas encore 20 mg, son taux de protides dépasse 10 %. La croissance est rapide et le taux baisse vite : à 100 mg il n'est plus que de 6 % ; il arrive aux environs de 3 % à 500 mg et baisse encore tandis que le poids augmente toujours. A la veille de l'épiaison, l'équilibre de fructification s'installe et vide rapidement la tige de ses protides dont le taux tombe dans les entre-nœuds inférieurs bien au-dessous de 1 %. Mais ce sont les feuilles dont l'équilibre est le plus intéressant : elles sont alors au summum de leur végétation et quatre sont en pleine vie.

Voici un brin de 10,3 g avec une tige de 4,1 g et un épi de 1,8 g qui émerge à peine au-dessus de la dernière gaine : l'équilibre de fructification n'a encore touché que la tige. Les quatre feuilles analysées pèsent respectivement pour leur limbe et leur gaine 311 et 558 mg, 418 et 313 mg, 453 et 297 mg, 438 et

(*) Séance du 30 juin 1952.

279 mg. Leur taux de matière sèche, assez peu variable, oscille entre 25 et 33 % du poids frais. Voici pour chacune d'entre elles, en commençant par la plus élevée, leur taux de protides dosé sur de petits fragments prélevés à six niveaux différents.

*Protides % du poids frais.*

| | Limbe. | | | Gaine. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Haut. | Milieu. | Bas. | Haut. | Milieu. | Bas. |
| 1re feuille | 12,1 | 10,9 | 8,7 | 5,1 | 4,5 | 3,5 |
| 2e » | 10,1 | 8,5 | 6,6 | 3,9 | 3,5 | 2,9 |
| 3e » | 7,6 | 6,5 | 5,3 | 2,7 | 2,6 | 2,5 |
| 4e » | 7,2 | 4,9 | 4,0 | 2,3 | 2,2 | 2,0 |

La feuille la plus élevée est aussi la plus riche : les suivantes n'atteignent respectivement que 75, 60 et 45 % de sa richesse. Cependant chaque feuille garde entre ses parties un équilibre comparable. Quelle que soit la feuille, si nous faisons égal à 100 le taux protidique du bas du limbe, le milieu du limbe voisinera 125, le sommet de la gaine 57, le milieu 52 et la base 45 : le sommet du limbe plus variable se situera entre 140 et 180.

Cet équilibre précis est caractéristique de l'épiaison, instant où les feuilles sont les plus riches en protides. Depuis le début de la levée, chaque feuille s'enrichit à mesure qu'elle se développe, dépassant le taux de la feuille qui l'enveloppe dès qu'elle l'a dépassée en taille et s'établissant à un niveau de 20 à 30 % supérieur.

Quand l'équilibre de fructification s'installe, le limbe de la feuille se vide partiellement en commençant par le sommet : le milieu, puis le bas du limbe devient la partie la plus riche, tandis que s'effondrent les taux et qu'augmente l'écart entre les feuilles, les plus anciennes se vidant le plus vite.

*Protides % du poids frais.*

| | Limbe. | | | Gaine. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Haut. | Milieu. | Bas. | Haut. | Milieu. | Bas. |
| Fin floraison : 1re feuille | 9,9 | 10,5 | 9,7 | – | – | 3,6 |
| Stade laiteux { 1re » | 7,0 | 8,1 | 6,6 | 4,6 | 3,7 | 3,1 |
| Stade laiteux { 2e » | 5,4 | 6,1 | 5,8 | 3,9 | 3,7 | 2,3 |

Le déficit d'azote dans le sol ne modifie guère cet équilibre. Il diminue dans la croissance l'écart entre les taux protidiques des feuilles, tandis que dans l'équilibre de fructification il accélère la chute des taux, l'écart entre les feuilles et leur dépérissement : les feuilles privées d'azote vieillissent beaucoup plus vite. L'équilibre n'est pas changé, mais seulement la rapidité de son évolution comme en témoignent les chiffres suivants sur la même variété manquant d'azote.

*Protides % du poids frais.*

| | | Limbe. | | | Gaine. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Haut. | Milieu. | Bas. | Haut. | Milieu. | Bas. |
| Stade épiaison | 1re feuille...... | 8,8 | 9,3 | 8,1 | 4,3 | 3,4 | 2,6 |
| | 2e » ..... | 6,9 | 6,8 | 6,0 | 3,4 | 3,2 | 1,5 |
| Stade laiteux | 1re » ..... | 5,1 | 5,6 | 5,0 | 2,9 | 2,7 | 2,0 |
| | 2e » ..... | 2,8 | 3,4 | 3,3 | 3,0 | 2,2 | 1,7 |

Chaque variété se meut dans un équilibre qui lui est propre. La variété Étoile de Choisy par exemple, étale moins les taux protidiques de sa feuille, mais surtout réagit différemment au manque d'azote. Au stade épiaison, une touffe de cette variété bien pourvue en azote voit les taux protidiques de ses épis atteindre une moyenne de 2,95 % en face de 2,55 pour Docteur Mazet; mal approvisionnées, la première variété tombe à une moyenne de 2,45, la deuxième à 2,30. Le reste du pied possède un taux de 2,30 pour les deux variétés bien alimentées en azote, tandis qu'également privées d'azote leur moyenne tombe à 1,80 pour la première et 1,47 pour la deuxième. Le déficit d'azote affecte surtout l'épi d'Étoile de Choisy, la tige et les feuilles de Docteur Mazet : de telles différences relèvent de la génétique.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques constituants des semences de* Raphanus sativus *L.* Note de MM. **Antoine Sosa** et **Robert Dupéron**, présentée par M. Marcel Delépine.

On a isolé à partir de l'insaponifiable de l'huile de *Raphanus sativus* L. les composés organiques suivants : le *triacontane* et trois *stérols* : I ($C_{24}H_{40}O$, F 141-142°), II ($C_{20}H_{34}O$, F 138°), III ($C_{22}H_{36}O$, F 180-182°); une *base* et une *cétone*. De la fraction glucidique des semences on a obtenu le *saccharose* cristallisé et décelé par chromatographie sur papier : le *glucose*, le *fructose*, le *stachyose* et le *raffinose*.

L'huile de semences de Radis a déjà été étudiée : D'après Kartar Singh et Kumar (1948) elle est surtout riche en trioléine et en éruciodioléine. Ces auteurs ont trouvé dans l'insaponifiable un stérol cristallisé qu'ils ont pensé être du sitostérol (F 135°; dérivé acétylé, F 121°). En réalité, nous montrerons qu'il existe trois stérols au moins. La fraction glucidique a été peu étudiée : les sucres n'ont pas été identifiés ([1]) et les hétérosides sulfurés n'ont pas été isolés à l'état cristallisé ([2]). La formule de l'aglycone d'un glucoside sulfuré a été établie par Schmid et Karrer : $CH_3-SOCH=CH-CH_2-CH_2NCS$, son activité optique étant due au groupe asymétrique SO. Il semble que ce produit ait une activité antibiotique.

([1]) R. Dupéron, *Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1951.

([2]) Schmid et Karrer (1948); Kartar Singh et Kumar (1948).

Nous avons traité les semences de *Raphanus sativus* L. var. radicula (National de Vilmorin) par l'alcool à 95° bouillant. L'extrait alcoolique est ensuite épuisé par l'éther : on obtient ainsi un résidu sirupeux contenant les glucides (B) et une solution éthérée renfermant une huile (Rdt 37,5 %). Cette huile est saponifiée par la potasse alcoolique et l'on obtient l'insaponifiable correspondant (A)(= 0,76 % de l'huile).

INSAPONIFIABLE (A). — Il est débarrassé par $SO_4H_2$ dilué d'une faible *fraction basique* (3) et traité par le chlorure de triméthylacéthydrazide-ammonium (réactif T de Girard et Sandulesco). On obtient ainsi une faible *fraction cétonique* [0,8 % de l'insaponifiable ($A_1$)] et une *fraction non cétonique* ($A_2$) représentant les 4/5 de l'insaponifiable total. La *fraction cétonique* ($A_1$) est dissoute dans le benzène et chromatographiée sur $Al_2O_3$ n° 3. Les fractions obtenues ayant une réaction cétonique positive au *m*-dinitrobenzène sont réunies et transformées en semicarbazone. Celle-ci après cristallisations répétées fond à 216-218°. La *cétone* est récupérée par hydrolyse acide en milieu hydroalcoolique (recueilli : quelques milligrammes). Cette cétone est difficilement cristallisable, mais présente une réaction positive au *m*-dinitrobenzène. Elle donne facilement une 2.4-dinitrophénylhydrazone cristallisée, fondant à 240-242°

*Fraction non cétonique* ($A_2$). — De la solution benzénique, chromatographiée plusieurs fois sur $Al_2O_3$ n° 2, on sépare de nombreuses fractions que l'on peut classer par ordre d'élution en trois groupes : 1° hydrocarbures incolores; 2° pigments (+ stérol III, F 180°); 3° stérols (fraction la plus abondante).

1° Du mélange d'hydrocarbures nous avons isolé par chromatographie et cristallisations répétées dans l'acétone + éther de pétrole (3:1), de belles lamelles nacrées fondant à 66-66°,5. Analyse % (4) C 85,7; H 14,9; calculé pour $C_{30}H_{62}$, C 85,22; H 14,78. C'est du *triacontane*.

2° La fraction moyenne contient surtout la matière colorante. Chromatographiée en solution dans l'hexane, elle donne un corps huileux coloré en rouge foncé : ce n'est pas un caroténoïde. Par réduction avec l'hydrogène naissant on obtient une réaction flavonique faiblement positive. Avec la soude le pigment donne une coloration orangée. Immédiatement après le pigment une substance stérolique est éluée (réaction de Liebermann et de Whitby positives). Après purification elle fond à 180-182°. C'est le *stérol* III : $C_{22}H_{36}O$ F 180-182°, analyse % : trouvé, C 83,96; H 11,58; calculé, C 83,34; H 11,47. acétate, F 255-257°.

---

(3) Cristallisée dans l'alcool : 9 mg, F 130-131°, réaction d'Erdmann : coloration brun orangé.

(4) Les dosages de C et H ont été faits par M. Karkoff (triacontane, stérols I et III, saccharose) (Laboratoire de Chimie, Muséum) et par la section de Microanalyse du Laboratoire municipal de Paris (stérol II).

3° La dernière fraction est plus abondante; elle est constituée notamment par deux stérols : *stérol* I, F 141-142°; *stérol* II, F 138°.

Le stérol I est de beaucoup le plus abondant et pendant la séparation chromatographique est élué après le stérol II. Tous les deux ont été recristallisés jusqu'à constance dans leurs propriétés.

*Stérol* I : $C_{24}H_{40}O$. — Tablettes, F 141-142°; $[\alpha]_D^{18} - 36°$; $[\alpha]_V^{18} - 44°,7$ (dans $CHCl_3$). Il possède une double liaison. Analyse %, C 83,51; H 11,74; I.I.67; calculé, C 83,65; H 11,70, I.I.73. Acétate : F 135°, $[\alpha]_D$ 42°,7. Benzoate, F 140°.

*Stérol* II : $C_{26}H_{34}O$. — Fines aiguilles, F 138°. Analyse %, C 82,40; H 11,98; calculé, C 82,69; H 11,80.

Glucides. — Une petite quantité du résidu sirupeux initial (B) contenant les glucides, est mise en solution dans $H_2O$ et une partie de cette solution est déféquée au sous-acétate de Pb. Avec la solution déféquée et avec la solution non déféquée on a réalisé plusieurs chromatographies sur papier Whatman n° 1.

Différents mélanges développants ont été utilisés : butanol-acétate d'éthyle-eau (1 : 1 : 1), butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 5), butanol-éthanol-eau (4 : 1,1 : 1,9). Dans chaque cas les solutions aqueuses donnent après révélation (*p*-anisidine, urée), cinq taches caractéristiques des sucres suivants (ordonnés selon leur $R_f$ croissant) : 1° un tétraholoside, le *stachyose*; 2° un triholoside, le *raffinose* ou le gentianose ($R_f$ trop voisins pour les différencier); un diholoside, le *saccharose*; 4° un aldohexose, le *glucose*; 5° un cétohexose, le *fructose* (traces).

Pour identifier le triholoside on a soumis la solution glucidique à une hydrolyse ménagée ($CH_3 - CO_2H$ à 20 %, 100°). On obtient ainsi : Raffinose → mélibiose + fructose; gentianose → gentiobiose + fructose; tandis que le stachyose donne → manninotriose + fructose. Après élimination du $CH_3-CO_2H$, on chromatographie et l'on obtient la tache du manninotriose, celle du mélibiose (ce qui montre que le triholoside doit être du raffinose) et celles du glucose et du fructose.

Les semences de radis contiennent donc du *stachyose*, du *saccharose*, du *glucose*, du *fructose* (traces) et du *raffinose*.

*Isolement du saccharose*. — L'extrait glucidique (B), traité par l'acétone, est repris par l'alcool à 95° bouillant, dans lequel cristallise le *saccharose* : F 182°, $[\alpha]_D + 66,2°$ (eau). Analyse %, C 42,3; H 6,7; calculé, C 42,1; H 6,4. Pas d'abaissement de point de fusion avec du saccharose pur.

## CHIMIE VÉGÉTALE. — *Gelsémine, gelsémicine, strychnine et formosanine.* Note de M. Raymond-Hamet, présentée par M. Auguste Chevalier.

Lorsque la très grande similitude des spectres d'absorption dans l'ultraviolet (ou U. V.) de la gelsémine et de la formosanine-alcaloïde cristallisé

découvert par nous dans l'*Ourouparia formosana* Matsumura et Hayata nous eût incité à admettre que ces deux alcaloïdes possèdent le même groupement chromogène, nous ignorions la nature chimique de ce dernier. En effet, bien que la parenté chimique de la gelsémine et de la strychnine ait été affirmée par tant d'auteurs que les toxicologistes ont dû s'ingénier à trouver des réactions colorées permettant de distinguer ces deux alcaloïdes, bien que, récemment, MM. Janot et A. Berton aient même affirmé la *similitude frappante* des spectres d'absorption U.V. de la gelsémine et de la strychnine et en aient déduit que ces deux bases doivent avoir *une constitution voisine*, nos observations personnelles nous avaient révélé que, si le

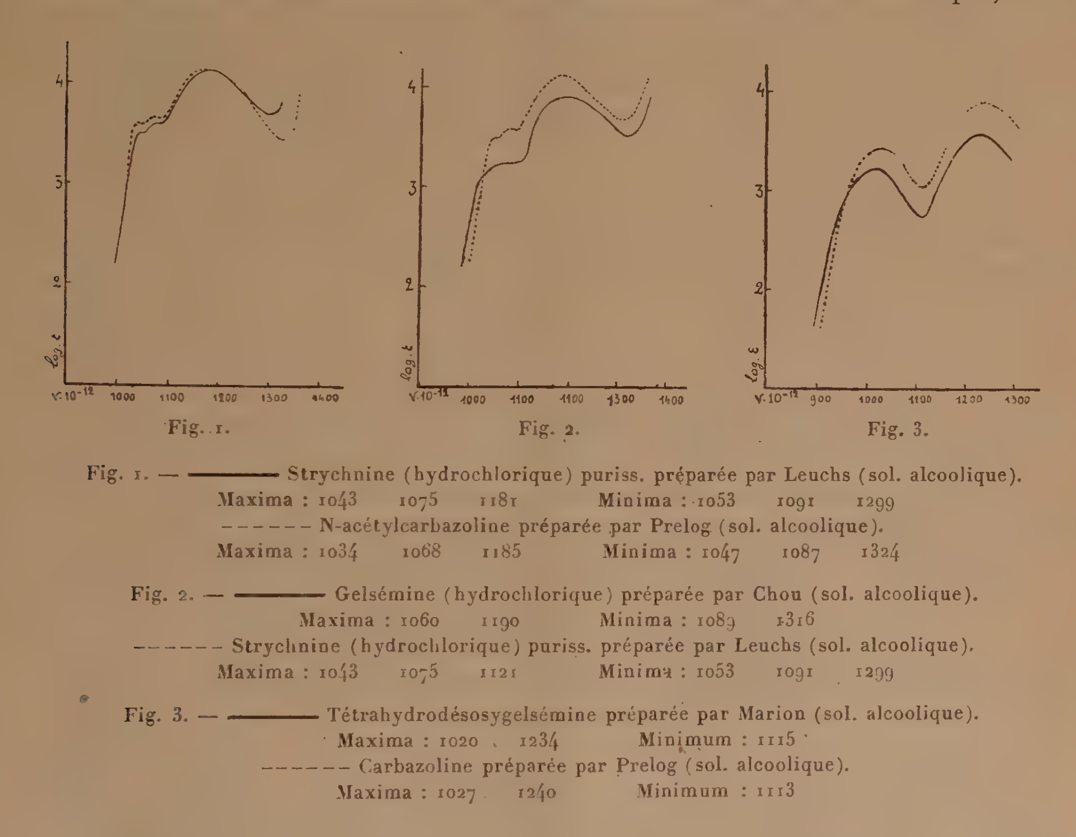



Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — ——— Strychnine (hydrochlorique) puriss. préparée par Leuchs (sol. alcoolique).
Maxima : 1043 1075 1181 Minima : 1053 1091 1299
------ N-acétylcarbazoline préparée par Prelog (sol. alcoolique).
Maxima : 1034 1068 1185 Minima : 1047 1087 1324

Fig. 2. — ——— Gelsémine (hydrochlorique) préparée par Chou (sol. alcoolique).
Maxima : 1060 1190 Minima : 1089 1316
------ Strychnine (hydrochlorique) puriss. préparée par Leuchs (sol. alcoolique).
Maxima : 1043 1075 1121 Minima : 1053 1091 1299

Fig. 3. — ——— Tétrahydrodésosygelsémine préparée par Marion (sol. alcoolique).
Maxima : 1020 1234 Minimum : 1115
------ Carbazoline préparée par Prelog (sol. alcoolique).
Maxima : 1027 1240 Minimum : 1113

spectre d'absorption U.V. de la strychnine ressemble tellement à celui de la N-acétylcarbazoline (*fig.* 1) que l'on ne peut douter de l'identité du chromogène de ces deux substances, il diffère trop de celui de la gelsémine pour que l'on soit en droit d'admettre que le chromogène de cette dernière est le même que celui de la strychnine (*fig.* 2). Depuis lors, M. Kates et L. Marion ont pu montrer, qu'en effet, le système nucléaire fondamental de la gelsémine est non point la N-acétylindoline, mais l'oxo-2-indoline; ils ont, en outre, admis hypothétiquement que la tétrahydrodésosygelsémine procède de la gelsémine par la réduction en un groupement

méthylène du carbonyle de cette dernière. En faveur de cette hypothèse, nous avons trouvé un argument dans la constatation de la similitude des spectres d'absorption U. V. de cette tétrahydrodésosygelsémine et de la carbazoline (*fig.* 3).

Remarquons ici que la gelsémicine, alcaloïde découvert par T. Q. Chou dans le *Gelsemium sempervirens* Aiton et qui, après avoir été vainement cherché dans cette Loganiacée par un élève de M. M. Janot [1], y a été retrouvé par W. G. C. Forsyth, S. F. Marrian et T. S. Stevens, possède un spectre d'absorption U. V. très différent de celui de la gelsémine (*fig.* 4). D'ailleurs, les réactions colorées, en particulier celles avec le fructose et

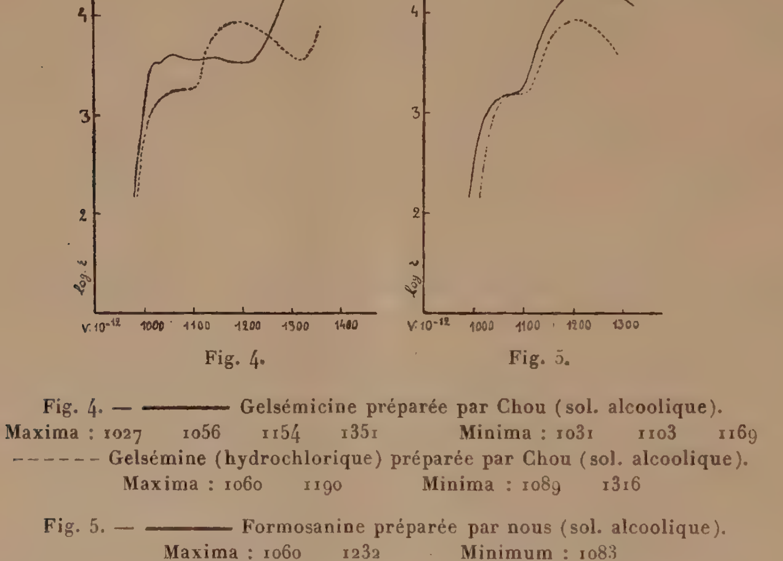



Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — ———— Gelsémicine préparée par Chou (sol. alcoolique).
Maxima : 1027 1056 1154 1351 Minima : 1031 1103 1169
------ Gelsémine (hydrochlorique) préparée par Chou (sol. alcoolique).
Maxima : 1060 1190 Minima : 1089 1316

Fig. 5. — ———— Formosanine préparée par nous (sol. alcoolique).
Maxima : 1060 1232 Minimum : 1083
------ 3-3-diméthyloxoindoline préparée par Marion (sol. alcoolique).
Maxima : 1075 1205 Minimum : 1095

l'acide chlorhydrique (coloration rouge violet passant à une teinte intermédiaire entre le rouge violet et le violet avec la gelsémicine, pas de coloration avec la gelsémine) et avec le chloral et l'acide sulfurique (coloration intermédiaire entre le bleu violet et le violet avec la gelsémicine, pas de coloration avec la gelsémine) et aussi celles avec le réactif de Voisenet et avec celui de Hopkins et Cole modifié par Hampshire et Page, permettent, non seulement de distinguer facilement ces deux alcaloïdes, mais encore de tenir la gelsémicine pour une base réellement indolique.

---

(1) M. Ferreira, *Contribution à l'étude des alcaloïdes du* Gelsemium sempervirens *Ait* (*Thèse pharm.*, Paris, 1941).

Ayant pu comparer les spectres d'absorption U. V. de la formosanine et de la 3.3-diméthyloxoindoline et nous assurer de leur très grande similitude (*fig.* 5), nous nous croyons autorisé à admettre que la formosanine est un alcaloïde oxoindolinique.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur la croissance des plantes virosées : virus et auxines.* Note de M. **Jean Pavillard**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude des variations simultanées de la taille, du nombre de feuilles, des poids de substance sèche et fraîche, et de la teneur en auxine de Tomates inoculées par la mosaïque du Tabac montre que la teneur en auxine suit une évolution comparable à celle de la taille, diminuant sensiblement dès que le virus a achevé son expansion. A l'apparition des premiers symptômes, la teneur en auxine des plantes virosées est très nettement plus faible que celle des plantes témoins.

Une particularité commune à de nombreuses maladies à virus est la réduction de la taille des plantes infectées. Étant donné le rôle que jouent les auxines dans la croissance, on devait rechercher si, dans ces maladies, les plantes virosées présenteraient une teneur en substances de croissance moindre que les plantes saines, et, dans l'affirmative, en préciser les modalités.

Jahnel, Lucas, Söding et Funke ([3]) ont noté chez des Pommes de terre atteintes d'*enroulement* ou d'autres *maladies à complexes de virus*, une diminution de la quantité d'auxine diffusant des tissus. D'autre part, Griève ([1]) a trouvé que les feuilles de Tomates atteintes de la *maladie bronzée* contenaient moins d'auxine extraite par l'éther que les feuilles de plantes saines, et indiqué que cette réduction était décelable assez peu de temps après l'apparition des symptômes caractéristiques.

Il était nécessaire de fixer le moment où apparaît cette chute de la teneur en auxine et de relier cette étude d'une part à la progression du virus dans les tissus des plantes infectées expérimentalement, à l'apparition du « *nanisme* » d'autre part.

J'ai inoculé des lots importants de Tomates « *Merveille des Marchés* » avec une souche de *virus de la Mosaïque du Tabac*, au niveau de la 6$^e$-7$^e$ feuille (comptée depuis la base) de plantes au stade 6-7 feuilles. Les lots témoins étaient pareillement traités au sérum physiologique, pour éliminer toute réaction des plantes à l'inoculation par friction. La *détection* du virus et son *expansion dans les tissus* pendant la période d'incubation ont été faites par la *microméthode sérologique* de Limasset et Augier de Montgremier ([2]); les

---

([1]) *Austral. J. Exper. Biol.*, 21, 1943, p. 89-101.

([2]) *Ann. Epiphy.*, 13, 1947, p. 173-185.

([3]) *Rev. Gén. Bot.*, 56, 1949, p. 541-564.

dosages d'auxine par le test *Avena-standard*, sur des extraits à l'éther obtenus par la méthode de Van Overbeek [*voir* Jean Pavillard ([3])].

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus, exprimés pour chaque variable (taille, poids, nombre moyen de feuilles, teneur en auxine) par le rapport :

$$\frac{\text{Valeur obtenue pour une plante virosée}}{\text{Valeur correspondante pour le témoin}}.$$

| Stades | Inoculation. | Incubation. | | | | Maladie déclarée. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nombre de jours après inoculation | 0 | 2 | 4 | 7 | 9 | 11 | 14 | 18 |
| Diagnostic | – | A (*) | B | C | D | X (**) | Y | Z |
| Taille | 100 | – | 100,4 | 98,9 | 98,7 | 94,4 | 91,3 | 91 |
| Nombre de feuilles | 100 | – | 100 | – | 100 | 98,8 | 98,8 | 97,6 |
| Poids frais | 97,7 | 92 | 108 | 88 | 100,7 | 88,2 | 76 | 92 |
| Poids sec | 97,2 | 86,2 | 111 | 91,8 | 101,4 | 95,5 | – | 92,7 |
| Teneur en auxine | – | 97 | 125 | 97 | 90,7 | 67 | 61 | 38 |

(*) *Localisation* (microméthode sérologique) : A, seule la feuille inoculée présente une réaction positive (+); B, toutes les jeunes feuilles au-dessus de la feuille inoculée et toute la tige : +; C, toute la plante, sauf la plus basse feuille : +; D, expansion du virus terminée.

(**) *Symptômes apparents* : X, premiers symptômes : rugosité des jeunes feuilles; Y, aggravation des symptômes, forte réduction du bourgeon terminal; Z, maladie sévère avec début de nécrose de la feuille inoculée.

1. Les résultats de Griève sont confirmés avec un virus différent. Il semble désormais que l'une des *particularités physiologiques* les plus nettes des maladies à virus soit la *réduction du taux d'auxine* qu'on peut extraire aussi bien par diffusion que par solvants.

2. Cette réduction *apparaît très tôt*, dès la fin de la phase d'expansion du virus, et est bien établie au moment où les premiers symptômes morphologiques permettent le diagnostic.

3. Les variations les plus concordantes sont celles de la *taille et de la teneur en substances de croissance*. Mais il n'y a pas cependant *corrélation stricte* ; la teneur en auxine décrit des oscillations d'une amplitude bien supérieure à celles enregistrées pour la taille. Il n'y a que *parallélisme*, et le mécanisme conduisant au « *nanisme* » reste encore à élucider.

4. La sévérité de l'atteinte est due au fait que l'inoculation a eu lieu très près du bourgeon terminal, à une époque (mai) où la vitesse de croissance est très grande. L'expansion du virus s'effectue cependant à un rythme normal et les résultats sont tout à fait comparables à ceux rapportés par Panos ([4]). En liant la chute particulièrement sensible de la teneur en auxine à la présence de symptômes graves on doit pouvoir analyser l'influence de l'auxine sur l'organogénèse foliaire.

---

([4]) *Ann. Epiphy.*, 14, 1948, p. 297-314.

PHYSIOLOGIE. — *L'action des protides sur les échanges de l'organisme refroidi.* Note de MM. **Jean Giaja** et **Vojin Popović**, présentée par M. André Mayer.

L'augmentation des échanges produite par les protides alimentaires (« action dynamique spécifique ») se retrouve, plus prononcée encore, chez le Rat rendu poïkilotherme par refroidissement à 15°.

On sait que les protides alimentaires élèvent l'intensité des échanges par rapport au métabolisme de base. Si l'on introduit dans l'organisme, sous forme de protides, exactement le nombre de calories dégagées dans le jeûne à la neutralité thermique, on constate une augmentation de la calorification de 30 % environ. C'est le phénomène de « l'action dynamique spécifique » de Rubner. Cette action se manifeste à peu près dans le même rapport lorsque la quantité de protides alimentaires dépasse les besoins caloriques du jeûne (1). En donnant au Rat, après une courte période de jeûne, de la viande à satiété, on constate qu'au bout d'un certain temps ses échanges à la neutralité thermique (30-32°), mesurés par la consommation d'oxygène, s'en trouvent augmentés d'environ 40 %. Cet effet de l'aliment protidique sur l'intensité des échanges se fera-t-il sentir également chez le Rat rendu poïkilotherme par refroidissement ? Par notre méthode de confinement, nous abaissons la température du Rat à environ 15°. Dans cet état de poïkilothermie expérimentale, les échanges tombent à un niveau très bas. Ce niveau sera-t-il différent selon que le sujet a été refroidi à jeun ou après un repas de viande ?

Dans nos expériences, les rats étaient préalablement adaptés à un même milieu thermique (environ 30°). Précaution indispensable, puisque nous avons montré (2) que l'intensité des échanges de l'animal refroidi, tout comme de l'animal à température normale, dépend de la température ambiante d'acclimatation. Privés de nourriture pendant plusieurs heures, on mesure leur métabolisme de base, puis on leur donne ensuite de la viande maigre de bœuf, cuite. Ce n'est que 3 à 5 h après l'ingestion que l'on procède à la mesure, durant 1 h environ, de la consommation d'oxygène du Rat, soit à l'état d'euthermie, soit refroidi à 15°. Nous nous sommes assurés que c'est dans ces conditions d'alimentation, lorsque le contenu de l'estomac est à moitié évacué, que l'effet des protides ingérés se fait le plus sentir.

---

(1) M. Rubner, *Die Gesetze des Energieverbrauchs bei Ernährung*, Leipzig, Wien. Franz Deuticke, 1902, p. 344.

(2) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1210.

Les mesures ont porté sur 7 rats en euthermie et sur 14 rats refroidis à 14,5-16°, à jeun et alimentés. Les valeurs moyennes suivantes de la consommation d'oxygène ont été obtenues :

*Consommation d'oxygène* (cm³ par kg/h).

| | Viande (A). | A jeun (B). | A-B. | Augmentation (%). |
|---|---|---|---|---|
| Rats à température normale........ | 1732 | 1203 | 529 | 40 |
| Rats refroidis à 14, 5-16°........ | 338 | 150 | 188 | 125 |

Tandis qu'à l'état d'euthermie l'aliment protidique a produit une augmentation des échanges de 40 % par rapport au jeûne, à l'état de poïkilothermie, l'augmentation était de 125 %. L'effet des protides sur la consommation d'oxygène se manifeste donc également dans l'organisme refroidi et même beaucoup plus fortement que dans l'organisme à température normale. De sorte que par la baisse de la température du sujet de 37 à 15° le métabolisme de l'inanition est réduit à 12 %, tandis que dans les mêmes conditions, le métabolisme dans l'alimentation protidique a conservé 35 % de sa valeur dans l'euthermie.

Ces constatations indiquent à quel point l'action dynamique des protides est profonde, puisqu'elle n'est pas affaiblie, au contraire même, dans l'ensemble des échanges, ni par la suppression du mécanisme de la thermorégulation, ni par les déficiences organiques de l'état de poïkilothermie expérimentale. Ce fait est à rapprocher de celui que nous rappelions au début de cette Note, à savoir que l'on retrouve, chez l'organisme refroidi, l'effet de l'acclimatation thermique sur l'intensité des échanges de l'homéotherme. D'autre part, c'est une contribution à la connaissance de la physiologie de la poïkilothermie expérimentale : les protides alimentaires font plus que doubler l'intensité des oxydations de l'organisme à sang chaud rendu poïkilotherme par une profonde hypothermie.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Particularités histochimiques de l'organe de Hanström (organe X) et de la glande du sinus chez quelques Crustacés décapodes.* Note de M. **Manfred Gabe**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'organe X des Crustacés décapodes contient, en grande abondance, un glucide décelable par la réaction de Hotchkiss; dans la glande du sinus, on trouve une quantité moindre d'un composé doté des mêmes particularités histochimiques et différent des grains de sécrétion acidophiles élaborés par ce dernier organe.

La plupart des auteurs actuels considèrent, à la suite des travaux de Hanström ([1]), la glande du sinus comme étant l'organe endocrine principal

([1]) *Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handl.*, (3), **16**, 1937, p. 1-99.

du pédoncule oculaire des Crustacés décapodes et lui attribuent l'élaboration de principes actifs sur les mouvements des chromatophores, sur les phénomènes de la mue et sur diverses fonctions métaboliques. Le rôle endocrine du massif cellulaire décrit par Hanström [2] sous le nom d'organe X a été envisagé à de nombreuses reprises, mais de façon beaucoup moins formelle. Or, des recherches récentes [3], [4] [5] tendent à faire jouer le rôle principal dans l'élaboration des « hormones pédonculaires » à l'organe X de Hanström et la glande du sinus ne serait, pour les auteurs de ces travaux, qu'un centre de stockage du produit de sécrétion. L'anatomie microscopique de ces organes est bien connue à l'heure actuelle, de même que la présence d'un produit de sécrétion dans les deux formations, mais leurs particularités histochimiques sont à peu près inconnues.

Des recherches sur l'histophysiologie des glandes céphalo-thoraciques des Crustacés péracarides, actuellement en cours, m'ont amené à examiner, en vue de la comparaison, les glandes endocrines du pédoncule oculaire chez 15 espèces de Crustacés décapodes (*Crangon vulgaris* Fabr., *Athanas nitescens* Leach, *Leander serratus* Fabr., *Palæmonetes varians* Leach, *Cambarus affinis* Say, *Gebia littoralis* Risso, *Galatea strigosa* L., *Porcellana platycheles* Penn., *Eupagurus bernhardus* L., *Eupagurus prideauxi* Leach, *Clibanarius misanthropus* Risso, *Diogenes pugilator* Hell., *Pachygrapsus marmoratus* Stemp., *Carcinides mænas* Penn., *Cancer pagurus* L.); il me paraît opportun de rapporter sommairement mes constatations d'ordre histochimique.

La glande du sinus est totalement dépourvue de *ribonucléines pyroninophiles* chez toutes les espèces étudiées; l'organe de Hanström en est très pauvre. La coloration au vert de méthyle-pyronine ne montre, dans les cellules de l'organe X, que de rares grains pyroninophiles, visibles seulement aux plus forts grossissements.

La recherche des *lipides osmiophiles* et celle des *lipides Ciaccio-positifs* restent également négatives dans ces deux organes; l'examen des spodogrammes montre leur faible teneur en *matières minérales totales*.

Les cellules de l'organe de Hanström contiennent une petite quantité de glycogène; la glande du sinus en est dépourvue.

La principale particularité histochimique de l'organe de Hanström est sa richesse en un glucide Hotchkiss-positif différent du glycogène. En effet, la réaction de Hotchkiss-Mc Manus aboutit à la mise en évidence élective de cet organe et ceci même sur des coupes traitées, au préalable, par

---

(2) *Psychiatr. en neurol. Bladen*, 4, 1934, p. 3.
(3) D. E. Bliss, *Anat. Rec.*, 111, 1951, p. 86.
(4) L. M. Passano, *Anat. Rec.*, 111, 1951, p. 86.
(5) J. H. Welsh, *Anat. Rec.*, 111, 1951, p. 26.

l'amylase salivaire ou provenant d'un matériel fixé par un liquide qui ne conserve pas le glycogène. Les cytoplasmes des cellules de l'organe X sont colorés en rouge violacé et le produit lui-même recolore fortement la leucofuchsine; la stratification des boules de sécrétion, bien mise en évidence par Hanström, apparaît aussi nettement qu'après emploi d'un colorant acide. Les résultats sont identiques chez les espèces dont l'organe de Hanström est situé à l'intérieur du pédoncule oculaire et chez celles dont l'organe X se trouve dans le céphalothorax (*Athanas nitescens*, *Porcellana platycheles*, *Gebia littoralis*). Chez *Cambarus affinis*, la réaction de Hotchkiss colore intensément les cellules considérées par Welsh [6] comme représentant l'organe X.

Quant à la glande du sinus, la réaction de Hotchkiss-Mc Manus, suivie de coloration de fond par la trioxyhématéine ferrique-picro-indigocarmin aboutit à la mise en évidence de deux produits de sécrétion différents. Le réactif de Schiff est recoloré au niveau de grains ou de traînées irrégulières, assez rares chez les individus fixés au cours des premiers stades du cycle d'intermue [stades A, B et C de Drach [7]]. Ces inclusions sont nettement plus abondantes au cours du stade D, préparatoire à la mue. A côté de ces formations Hotchkiss-positives, l'acide picrique du picro-indigocarmin colore nettement les nombreux grains acidophiles, dont la présence dans la glande du sinus est classique depuis les travaux de Hanström.

Les résultats exposés ci-dessus permettent d'affirmer la présence, dans l'organe de Hanström, d'un glucide oxydable en 1.2-glycol par l'acide periodique. Ce caractère histochimique n'est d'ailleurs pas limité aux Décapodes. J'ai pu vérifier que l'organe X (organe de Bellonci) des Isopodes marins, récemment étudié par Amar [8], contient également un glucide Hotchkiss-positif et l'emploi de cette technique m'a permis de trouver, chez 9 espèces d'Oniscoïdes, un organe X qui n'avait pas encore été signalé.

Les résultats de la réaction de Hotchkiss sont en faveur d'un transport de substance de l'organe de Hanström vers la glande du sinus. Des gouttelettes Hotchkiss-positives peuvent être décelées le long du nerf de la glande du sinus et le produit Hotchkiss-positif à l'intérieur de ce dernier organe se présente souvent en traînées noueuses, qui rappellent le cheminement d'un produit neurosécrétoire le long des axones. Cependant, l'existence, dans la glande du sinus, d'un deuxième produit de sécrétion, dépourvu de glucides Hotchkiss-positifs, est absolument certaine et, de ce fait, la glande du sinus ne peut être considérée comme un simple organe de dépôt.

---

(6) *J. exper. zoology*, 86, 1941, p. 35.

(7) *Thèse Sciences*, Paris, 1939.

(8) *Thèse Sciences*, Paris, 1950.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Sur certains caractères d'une rétention d'habitudes par* Blatella germanica. Note de MM. **Michel Goustard** et **Louis-Pierre Le Bigot**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les travaux effectués au cours des dernières années sur la Blatte ont permis de mettre en évidence des phénomènes de rétention d'habitudes chez cet Insecte. La méthode employée dans ces études est celle du labyrinthe.

Le labyrinthe utilisé, rappelons-le, se compose d'une allée centrale portant de part et d'autre cinq culs-de-sac équidistants se faisant face. Il est éclairé par une lampe de 200 W dont on fait varier la place suivant le type d'expérience réalisé. Une Blatte donnée déposée à une extrémité du labyrinthe doit le parcourir de manière à entrer dans un abri situé à une autre extrémité.

Chaque groupe d'expériences porte sur 20 sujets.

1. Lorsque la lampe éclaire la portion médiane du labyrinthe, une rétention commence à se manifester, en ce sens qu'après un intervalle de repos, la courbe d'élimination des culs-de-sac ou « erreurs » montre la même décroissance entre les deux parties de l'expérience et qu'il se manifeste entre ces parties une *stabilisation du nombre d'erreurs*. Ce phénomène a été mis en évidence par Viatte [1] et Goustard [2], ces auteurs utilisant d'ailleurs des techniques différentes.

Mais, si la lampe est placée au-dessus de l'abri, comme Goustard [3] l'a montré, la rétention revêt un caractère particulier :

La courbe d'élimination des erreurs décroît dans la deuxième partie des expériences, comme si celles-ci n'avaient pas été interrompues par la période de repos. Ce phénomène qui a déjà été mis en évidence chez les Vertébrés, porte le nom de *réminiscence*.

2. La période de repos séparant chaque partie joue un rôle primordial dans ce phénomène. En effet, si on laisse reposer les Blattes une demi-heure entre chaque série, chacune des séries *comprenant dix expériences*, c'est-à-dire dix sorties de la Blatte sur le labyrinthe, la courbe d'élimination des erreurs est moins bonne que si la période de repos est de 1 ou de 2 h. La réminiscence est hautement significative dans chacun de ces cas; mesurée par le $t$ de Student, on obtient, pour une demi-heure, $t = 4{,}8$; pour 1 h, $t = 11$; pour 2 h, $t = 19$. La différence entre la moyenne des erreurs de la première et de la deuxième partie dans chacun de ces cas

(1) *L'année psychologique*, 49e année, 1950, p. 251-272.

(2) *Revue Scientifique*, 1948, p. 419-423.

(3) *Experientia*, 1951, p. 156-160.

est de 8, 20, 23, c'est-à-dire que *la réminiscence s'accroît avec l'augmentation de la durée du repos.*

3. Si chaque série expérimentale comprend *deux fois moins de sorties*, soit cinq sorties seulement *effectuées dans le même temps*, pour une demi-heure de repos entre les deux séries, nous obtenons un $t$ qui est égal à 5,6; pour 1 h de repos, $t = 6{,}3$; après 2 h de repos, $t = 5{,}4$. La différence entre la moyenne des erreurs est de 12, 19, 26. La rétention est donc supérieure si la Blatte est testée deux fois moins.

4. Enfin, si chaque série expérimentale ne comprend que *trois sorties*, on obtient les résultats suivants. Le $t = 6{,}2$ pour une demi-heure de repos; 5,1 pour 1 h et seulement 1,5 pour 2 h, c'est-à-dire que pour un intervalle de repos de 2 h la réminiscence n'existe plus; la différence entre la moyenne des erreurs d'une série à l'autre est de 21, 33 et 10.

Le fait de ne tester la Blatte, dans un laps de temps donné, qu'un petit nombre de fois (*exercice distribué*) donne une rétention de beaucoup supérieure à celle que l'on obtient lorsque l'Insecte est testé un plus grand nombre de fois (*exercice groupé*) dans le même laps de temps. Ce résultat, d'après les vues de Hull (4), est lié à la variation de l'inhibition réactive.

Ainsi, sur le point particulier d'une rétention d'habitudes acquises, se manifeste une grande ressemblance entre les processus psychophysiologiques d'un Insecte inférieur et ceux qui ont déjà été mis en évidence chez certains Vertébrés. Ces résultats ne sont pas sans importance puisque l'on assiste à des phénomènes analogues dans des classes où la structure neurophysiologique est très différente.

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur l'existence de l'hormone hyperglycémiante du pancréas.* Note (*) de M. **Pierre Mialhe**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

De nombreux faits ont permis de supposer l'existence d'une hormone hyperglycémiante sécrétée par le pancréas : isolement des impuretés accompagnant l'insuline, extractions à partir du pancréas total de Mammifères, observations cliniques, etc.

Mais, à notre connaissance, seuls Cavallero et Malandra (1) ont apporté une preuve directe de la nature hormonale de ce facteur, en montrant sa présence dans des extraits désinsulinés de pancréas de Lapins à canaux excréteurs ligaturés (donc à tissu exocrine dégénéré).

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de rechercher cette substance

---

(4) *Principles of behavior*, New-York, Appleton Century, 1943.

(*) Séance du 30 juin 1952.

(1) *Boll. Soc. it. Biol. sper.*, 27, p. 1221.

dans les « îlots principaux » de Téléostéens, d'où Mac Leod [2] avait extrait de l'insuline. Nos travaux ont porté sur des Thons (*Thunnus germo* Lacép.) pêchés au mois d'octobre, au large des côtes de Bretagne.

Chez ces animaux, l'îlot principal est fixé au canal cholédoque par une enveloppe conjonctive; c'est une masse ovoïde blanchâtre, qui pèse en moyenne 100 mg. Nous avons prélevé cet organe dès la capture du Poisson, et l'avons conservé dans l'alcool 60°, maintenu à basse température, jusqu'à son utilisation.

L'histologie par la méthode de Gomori montre la présence de deux sortes de cellules : des éléments à cytoplasme gris clair finement granuleux, qui correspondent, par leur coloration aux cellules $\beta$ des Mammifères, et des cellules à cytoplasme plus foncé; parmi celles-ci, certaines sont remplies de granulations rouges, vraisemblablement identiques aux granulations $\alpha$ des Mammifères. Enfin, on note de rares travées acineuses.

Nous avons essayé différents modes d'extraction; c'est par l'un de ceux qu'indique de Waele [3] que nous avons obtenu le facteur hyperglycémiant. Après évaporation de l'alcool, les îlots sont broyés et traités par un mélange de sulfate d'ammonium en solution saturée, de chloroforme et d'acétate d'éthyle. Après séparation des deux phases, la partie aqueuse est dialysée à travers une membrane de collodion, pour éliminer le sulfate d'ammonium, puis évaporée à 45° jusqu'à obtention du volume désiré.

Nous avons injecté cet extrait par voie intraveineuse à des rats mâles de 200 à 250 g. Après un jeûne de 18 h, les animaux sont placés dans l'appareil de Kepinov [4]; l'injection et les prises de sang sont faites à la queue (une prise de sang avant l'injection, puis une toutes les 10 mn pendant 1 h, enfin deux prises 1 h 15 mn et 1 h 30 mn après l'injection). La glycémie est mesurée par la méthode de Hagedorn-Jensen. Pour éviter toute erreur, nous avions au préalable injecté à chaque rat une quantité de sérum physiologique égale au volume d'extrait qu'il devait recevoir, et vérifié que la glycémie restait sensiblement constante.

Ne disposant que de faibles quantités de pancréas, nous n'avons pu injecter notre substance qu'à quatre rats. Chacun a reçu l'extrait de 2 g d'îlots, dans des volumes de liquide allant de 0,25 à 2 cm³. Dans tous les cas, nous avons obtenu une hyperglycémie dont le maximum dépasse de 30 à 80 mg de glucose/100 cm³ de sang la glycémie basale et a lieu 40 à 60 mn après l'injection. 10 mn après l'injection, la glycémie commence à s'élever et, en général, elle n'a pas encore retrouvé sa valeur normale au bout de 1 h 30 mn.

---

(2) *J. metab. Res.*, 2, 1922, p. 149.
(3) *Arch. intern. Physiol.*, 55, 1948, p. 209.
(4) *J. Physiol.*, 44, 1952, p. 161.

En résumé, l'îlot principal du Thon contient une hormone hyperglycémiante; celle-ci doit être sécrétée par les cellules α, puisqu'il est démontré que les cellules β produisent l'insuline.

HÉMATOLOGIE. — *Répartition de l'hémoglobine en fonction de la forme disque ou sphère des érythrocytes.* Note (*) de MM. **Eric Ponder, Marcel Bessis** et **Michel Bricka**, transmise par M. Albert Policard.

Dans les globules rouges discoïdaux, l'hémoglobine résiduelle est contenue à la périphérie. Dans les formes en oursins, elle est située dans les spicules. L'hémoglobine résiduelle n'est pas entièrement liée au stroma.

Nous nous sommes posé le problème de la répartition de l'hémoglobine dans l'intérieur de l'érythrocyte en fonction de la forme disque ou sphère de la cellule.

Nous avons fait les expériences suivantes :

1° On prépare des érythrocytes contenant une quantité variable d'hémoglobine (hémoglobine résiduelle) en hémolysant un volume donné de sang par différentes quantités d'eau distillée.

2° Les cellules sont ensuite lavées dans une solution isotonique de chlorure de sodium, de manière à obtenir l'aspect classique des érythrocytes en « oursins-sphère ».

3° Dans certains tubes, on ajoute des substances susceptibles de rétablir la forme discoïdale normale (substances anti-sphérocytaires comme l'albumine, le glucose, le phénergan, etc.).

Ces différents aspects ont été examinés au microscope électronique après préparation suivant une technique déjà décrite ([1]).

La surface de l'anneau périphérique observé dans la forme disque varie avec la concentration en hémoglobine. Dans la forme oursin-sphère, l'hémoglobine résiduelle se distribue dans les spicules dont l'importance varie avec la quantité d'hémoglobine (voir *figure*). Les aspects observés au microscope électronique se retrouvent au microscope à contraste de phase ce qui écarte l'idée d'une cristallisation de l'hémoglobine due à la dessiccation.

*En conclusion.* — La répartition de l'hémoglobine dans le globule paraît liée à sa forme. Dans la forme discoïdale, elle se répartit en un anneau périphérique; dans la forme oursin-sphère, elle se distribue dans les spicules. Toute l'hémoglobine résiduelle n'est pas liée au stroma : elle peut se déplacer d'une manière réversible à l'intérieur du globule.

---

(*) Séance du 30 juin 1952.

([1]) M. Bessis et M. Brika, *Rev. Hémat.*, 5, 1950, p. 396-427.



A gauche, formes discoïdales; à droite, formes en oursins.
La concentration d'hémoglobine augmente de haut en bas.

EMBRYOLOGIE CHIMIQUE. — *Chlorure de lithium et biochimie du développement embryonnaire.* Note (*) de M. **Roger Lallier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le LiCl modifie le développement embryonnaire de *Rana fusca*, provoquant des hypomorphoses. Sur le plan biochimique on constate une inhibition partielle de la glycolyse anaérobique et de la respiration. Les déshydrogénases sont inhibées. Les particules sédimentables perdent une partie de leur acide ribonucléique chez les embryons traités.

L'action du chlorure de lithium sur le développement embryonnaire des Amphibiens provoque des altérations morphologiques importantes (cyclopie, microcéphalie) et des changements de la détermination tels que la transformation de matériel chordal en matériel somitique. Nous étudions ici la biochimie des embryons de *Rana fusca*, traités au stade de blastula avancée, par une solution de chlorure de lithium à 9 ‰ pendant 3 h.

Une première conséquence est la réduction des ribonucléoprotéines cytoplasmiques, comme le montre la méthode au vert de méthyle pyronine, contrôlée selon Brachet par un test à la ribonucléase. Ce premier point acquis, il était intéressant d'étudier les systèmes énergétiques (glycolyse et respiration) liés à cette synthèse. L'étude de la glycolyse anaérobique par dosage direct de l'acide lactique (méthode de Barker et Summerson) donne les résultats suivants :

Quantité d'acide lactique libérée en anaérobiose par 50 gastrulas en 12,30 h : témoins, 444 $\gamma$; traités, 346,5 $\gamma$.

La glycolyse est inhibée de 21,9 % chez les traités.

Nous avons recherché parallèlement sur des systèmes enzymatiques isolés intervenant dans la glycolyse, le point d'action possible du LiCl.

Tandis que l'hexokinase et l'aldolase n'ont montré aucune modification d'activité, la triosephosphatedéshydrogénase est inhibée, l'ordre de grandeur de l'inhibition est du même ordre que celui observé chez l'embryon.

LiCl inhibe également la respiration comme l'indique l'expérience ci-dessous : $QO_2$ pour 100 gastrulas en 1 h à 21° C : témoins, 24,56 $mm^3$; traités, 19,13 $mm^3$ (inhibition, 22,1 %).

Le quotient respiratoire est identique chez les témoins et chez les traités.

L'addition de divers substrats (pyruvate, lactate, acétate, succinate, cétoglutarate, glutamate, malate et fumarate) à des embryons traités ne permet pas à ceux-ci de reprendre un développement normal ([1]). L'étude de la consommation d'oxygène nous montre, en outre, que les témoins

---

(*) Séance du 30 juin 1952.

([1]) R. Lallier, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 32, 1950, p. 451.

présentent, en présence de substrat, un fort accroissement de leur consommation d'oxygène, contrairement aux embryons traités chez lesquels cet accroissement est réduit. Il existe donc un facteur limitant responsable de ce phénomène. Afin de le déterminer, nous avons effectué une série d'expériences en vue de mesurer l'activité du système cytochrome-cytochrome-oxydase et l'activité des déshydrogénases.

Activité cytochrome-cytochrome-oxydase (méthode de Stotz) (expérience sur homogénat) : $QO_2$ en 1 h à 25° C : témoins, 55,53 $mm^3$; traités, 57,15 $mm^3$.

Activité déshydrogénasique (méthode de Quastel) (expérience sur homogénat) ; $QCO_2$ en 1 h à 25° C : témoins, 88,58 $mm^3$; traités, 66,26 $mm^3$ (inhibition, 25,2 %).

On constate que l'activité cytochrome-cytochrome-oxydase reste constante, tandis que l'activité déshydrogénasique subit, chez les traités, une inhibition de 25,2 %. On peut ainsi conclure que le système limitant la respiration chez les embryons lithinés, ainsi que l'accroissement d'oxygène après addition de substrat est représenté par les déshydrogénases.

Il est intéressant de rapprocher ces faits de ceux obtenus par l'étude des agents réducteurs porteurs de groupements SH et capables d'activer certaines déshydrogénases. C'est ainsi que Brachet et Rapkine (²) et Lallier (³) ont montré que des fragments ventraux de jeunes gastrulas d'axolotl traités par le thiomalate de sodium ont formé un système axial complet avec tube neural, chorde et somites. Les capacités morphogénétiques de tels fragments isolés sont fort réduites et limitées à la formation d'épiblaste, de mésoblaste latéral et d'entoblaste vitellin. Il s'agit donc ici d'une modification radicale de la détermination de ces territoires. Le rôle possible de l'activité déshydrogénasique est à envisager. Des faits analogues ont été retrouvés chez l'Oursin (animalisation par traitement au thiomalate de sodium) (⁴).

Une étude du système particulaire comprenant les mitochondries et les microsomes nous a montré chez *Rana fusca* que cette fraction considérée globalement subit des modifications notables chez les embryons traités au LiCl, ceux-ci présentant une diminution de l'acide ribonucléique lié à cette fraction particulaire, comme l'indique l'expérience ci-dessous :

Ac. ribonucléique sédimentable/Ac. ribonucléique total par embryon : témoin, 47,6 %; traités, 22,7 %.

Ac. ribonucléique sédimentable/N. total sédimentable : témoins, 67,9 %; traités, 46,2 %.

---

(²) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 33, 1951 p. 427.
(³) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 33, 1951, p. 439.
(⁴) R. Lallier, *Experientia* (sous presse).

Une diminution nette de la teneur en acide ribonucléique du système particulaire est observée chez les embryons lithinés.

Le traitement au LiCl conduit ainsi à une altération du système énergétique (déshydrogénases) et structural (mitochondries et microsomes). Ces deux faits doivent prendre leur signification dans la conception de la synthèse des protéines faisant intervenir ces systèmes et dont le rôle est prééminent dans le problème de la détermination.

BIOLOGIE. — *Aspects de neurosécrétion chez* Nereis irrorata *Malmgren*. Note de M. **René Defretin**, présentée par M. Louis Fage.

La présence de polysaccharides est montrée dans diverses cellules ganglionnaires du tissu nerveux des formes atoques de *Nereis irrorata*. Les aspects de neurosécrétion ne sont plus décelables chez les hétéronéreis. Un rapprochement entre cette neurosécrétion et une hormone est envisagé.

B. Scharrer [1] a observé des cellules nerveuses glandulaires au voisinage des nerfs oculaires postérieurs et K. Schæffer [2] a montré, dans la même région, divers aspects de sécrétion provoquée expérimentalement. J'avais, d'autre part, signalé, sans toutefois pouvoir en refaire le contrôle [3], la présence de glycogène dans certaines cellules ganglionnaires de la chaîne ventrale de *Nereis irrorata* [4].

Un matériel nouveau, l'emploi de techniques récentes et sélectives me conduisent à de nouvelles observations. Elles sont relatives au cerveau, au ganglion sous-œsophagien et à la chaîne ventrale des formes atoques et épitoques de *Nereis irrorata*. On dispose, sur la neurologie des Néréidiens, de l'étude de *Nereis virens* par Hamaker et d'une description topographique très précise réalisée par Holmgren sur *Nereis diversicolor*. Me référant à la nomenclature ganglionnaire de ce dernier, j'ai repris, grâce à des séries complètes de coupes, l'anatomie des ganglions encéphaliques de *Nereis irrorata*.

Les résultats exprimés ci-dessous concernent du matériel fixé au Bouin ou à l'alcool absolu picriqué (Bensley); j'ai pratiqué sur coupes l'hématoxyline chromique de Gomori et les diverses techniques de recherche des polyosides notamment celle de Hotchkiss.

Chez les exemplaires atoques, il n'y a aucune trace de polyosides au

---

(1) *Zool. Anz.*, 113, 1936, p. 299.

(2) *Zool. Anz.*, 125, 1939, p. 195.

(3) Ce résultat faisait état de préparations réalisées en 1939. Mobilisation, captivité et une longue impossibilité d'accéder aux gîtes à *Nereis* du Boulonnais ne m'avaient pas permis jusqu'alors de contrôler et de reprendre cette question.

(4) *Ann. Inst. Océan.*, 24, 1949, p. 204.

niveau des « globuli ». Par contre les grandes cellules vacuolaires du ganglion IV présentent de nombreux granules recolorant la fuchsine bisulfitée. Ils sont tantôt isolés, tantôt accolés à la paroi des vacuoles. Dans les cellules fusiformes cette sécrétion est polarisée vers l'émergence de l'axone. Dans le ganglion V ce dernier aspect est très fréquent et les granules intracytoplasmiques passent à des formes filamenteuses au voisinage de ce pôle cellulaire. Dans les ganglions VI, VII, VIII, IX, X, XI de la région cérébrale moyenne il ne paraît pas y avoir de polyosides décelables. Par contre, les ganglions XIII et XIV au même niveau et les ganglions XV et XVI en arrière ont une activité assez comparable à celle du ganglion IV; toutefois leurs cellules fusiformes n'offrent que de très rares aspects de sécrétion. Dans le groupe postérieur, le ganglion XVII est le plus important par la taille et le plus riche en polysaccharides figurés. J'y ai observé des granules de toutes tailles, des aspects simulant des chondriocontes alignés parallèlement à l'endroit où les neurofibrilles quittent le corps cellulaire et des masses importantes comparables à celles figurées par Scharrer et Schæffer. Les ganglions XVIII et XIX offrent des aspects semblables. Enfin, sous les « globuli », les ganglions ventraux XXIII, XXIV et XXV sont riches en polyosides. Les grandes cellules du ganglion optique XXVI, très développé chez notre espèce, ne montrent aucune sécrétion. Les aspects décrits ci-dessus ne sont pas exclusifs de certains ganglions céphaliques; on en observe d'identiques dans les cellules du ganglion sous-œsophagien et de la chaîne ventrale. Tout ce système ganglionnaire est entouré chez les Néréidiens d'un tissu d'allure réticulée; il se signale par une grande richesse en polyosides décelables sous forme de masses parfois importantes. Toutes ces sécrétions, qui donnent une réaction vigoureusement positive à la technique de Hotchkiss, ne sont nullement métachromatiques, ne prennent ni le mucicarmin, ni le bleu Alcian. On ne peut y déceler la présence d'acide hyaluronique. Enfin, si l'on peut, en particulier chez les Insectes, mettre en évidence la neurosécrétion par la technique de Gomori à l'hématoxyline chromique, ce mode opératoire n'a pas coloré les formations ci-dessus décrites.

Chez les mâles épitoques à maturité aucune sécrétion glucidique ne paraît visible. Seules de rares cellules des ganglions postérieurs montrent des traces de polyosides diffus. Le tissu réticulé périneural en est totalement dépourvu chez certains exemplaires, tandis que chez d'autres on peut parfois en déceler mais en densité extrêmement faible. Chez les femelles également épitoques fixées au moment de la ponte je n'ai pu mettre de polysaccharides en évidence dans aucune cellule ganglionnaire, ni dans le tissu glial périneural.

De cet ensemble d'observations on peut conclure que la neurosécrétion, chez *Nereis irrorata* atoque, n'est pas l'apanage des seules cellules gan-

glionnaires voisines des nerfs optiques postérieurs. D'ailleurs Durchon (*Thèse*) vient de décrire chez *Perinereis cultrifera* un aspect histologique de neurosécrétion localisé à la face ventrale de l'encéphale. Cette sécrétion, qui n'est pas une mucine, est particulièrement riche en polyosides et non uniquement en glycogène, comme une technique antérieure moins sélective avait pu me le faire croire pour certaines cellules de la chaîne ventrale.

Ces indices d'un métabolisme glucidique particulièrement actif du tissu nerveux disparaissent totalement ou presque chez les exemplaires épitoques. Or, Durchon [5] a montré que l'inhibition de la maturation des gamètes et de l'épitoquie est une fonction de l'encéphale. La neurosécrétion ci-dessus décrite correspond-elle au support d'une hormone inhibitrice ou à une fraction glucidique entrant dans sa composition ? On peut en formuler l'hypothèse en raison de sa disparition chez les *heteronereis*.

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le passage des hydrosols à travers les couches lipidiques et la nature du support.* Note de M. **Wladislas Kopaczewski**, présentée par M. Maurice Javillier.

En faisant varier la nature chimique du support, modifie-t-on la traversée d'une barrière lipidique par les solutions aqueuses [1] ? Nous avons étudié les supports suivants : cellulose (papier-filtre), kératine (toile de laine blanche), fibroïne (toile de soie blanche), séricine (toile de soie grège), et cellulose imprégnée de sérum sanguin de cheval dilué au quart. Après lavage avec un alkyl-arylsulfonate, rinçage à l'eau distillée et séchage à l'air libre, on plonge les extrémités de ces supports, tels quels ou imprégnés d'huile d'amandes douces, dans des hydrosols colorés ; voici les résultats (hauteur de l'ascension des colorants en centimètres)

| | Supports. | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cellulose | | Laine | | Soie grège | | Cellulose sérum | |
| Liquides. | telle. | huilée. | telle. | huilée. | telle. | huilée. | telle. | huilée. |
| Eau distillée | 14,0 | 7,0 | 14,0 | 8,0 | 14,0 | 10,0 | 7,0 | 3,0 |
| Colorant électronégatif | 14,0 | 6,5 | 12,0 | 4,0 | 12,0 | 8,5 | 8,0 | 4,0 |
| Colorant neutre | 14,0 | 6,0 | 14,0 | 5,5 | 14,0 | 8,5 | 6,0 | 3,5 |
| Colorant électropositif | 2,5 | 1,5 | 2,5 | 1,5 | 0 | 0 | 1,0 | 0 |

Nous avons, de plus, constaté les faits suivants : l'eau et les colorants électronégatif (noir direct W) et neutre (alizarine sulfonate de Na) traversent mieux

(5) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 442.

(1) *Voir* pour les détails expérimentaux *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 956 et 234, 1952, p. 210 et 1951.

le barrage lipidique dans la soie grège que dans les autres supports; le colorant électropositif (vert de Janus) est toujours arrêté, mais une faible demi-teinte avec un liséré net apparaît dans les cas de la laine et de la soie grège, huilées ou non; en outre, ce colorant vire au violet et flocule partiellement au contact de la soie, moins nettement en imbibant la laine; il vire au rouge au contact de la cellulose et de la cellulose/sérum, huilées ou non, ce qui dénote sa réduction (rH = 13,0). Nous avons déjà noté que l'eau, en pénétrant dans les interstices du papier-filtre huilé, repousse l'huile; mais lorsqu'on arrête l'expérience, l'huile réimbibe la surface libérée; dans le cas de cellulose/sérum, il se forme à la limite supérieure de l'ascension un liséré jaune, corné, transparent, que l'huile repoussée ne franchit pas. Les résultats obtenus avec de la soie blanche diffèrent de ceux enregistrés avec de la soie grège : les colorants électronégatif et amphotère se condensent à la partie supérieure au lieu d'être arrêtés et le colorant électropositif n'est pas réduit (absence de la zone rouge).

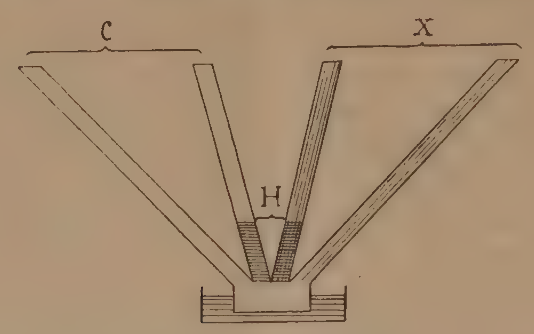
Nous avons étudié également l'action de l'acide *l*-ascorbique et de la saponine. Le premier se condense toujours à la périphérie, en formant une zone brune; la pénétration de l'eau est très affaiblie dans la soie grège et dans la laine, moins dans la cellulose sérum; elle n'est pas changée dans la soie blanche et dans la cellulose. Le colorant électronégatif pénètre à la même hauteur qu'en absence de l'acide et se condense à la périphérie de la cellulose et de la soie blanche, mais subit dans ce dernier cas et au contact de la soie grège un virage au violet de la partie immergée et une floculation partielle; la pénétration de ce colorant dans la cellulose/sérum, huilée ou non, est plus grande. L'ascension du colorant électropositif est toujours plus forte, sauf au contact de la soie grège, huilée ou non; l'aire du virage au rouge est très augmentée; il n'apparaît pas au contact de la soie grège ou blanche; l'ascension du colorant dans la soie blanche ne varie pas, mais la surface immergée est violette. La saponine accentue très fortement la condensation du colorant électronégatif et, surtout, de l'électropositif, de sorte que le degré d'ascension du second égale celui du premier; l'ascension est abaissée dans la cellulose et la cellulose sérum et nettement augmentée dans la soie blanche; le virage au rouge n'existe plus. Quant au colorant amphotère il subit une floculation plus ou moins forte au contact des supports non huilée.

Pour examiner la pénétration dans plusieurs supports ([2]) à la fois, nous avons découpé dans une feuille de papier-filtre un éventail de quatre branches; les deux de droite sont imbibées de sérum dilué à 25 %, ou d'acide chondroïtine-sulfurique à 2,5 %; après le séchage à l'air, on huile les deux branches médianes; la partie inférieure plonge dans des cristallisoirs contenant les

---

([2]) Ce dispositif expérimental se prête également à l'étude de la pénétration dans le même support de plusieurs liquides à la fois : il suffit pour cela de tourner l'éventail de 180°.

liquides étudiés. Voici ce que nous avons constaté : l'introduction de NaCl à 0,2 % affaiblit fortement la pénétration d'alizarine-sulfonate de Na, quel que soit le support expérimental; ce sel cristallise en totalité à la zone supérieure du support; il favorise la pénétration de l'eau; les colorants des




Dispositif expérimental : C, papier filtre tel; H, supports huilés; X, papier-filtre imbibé.

tomates ou des oranges ne traversent pas le barrage huilé du support cellulose/sérum, tandis que celui cellulose/acide chondroïtine-sulfurique n'y fait aucun obstacle; l'huile repoussée au cours de la pénétration des hydrosols reprend sa place lorsque l'expérience est terminée, sauf dans les cas des jus d'oranges ou de viande et du lait.

*En résumé :* La pénétration des hydrosols colorés dans les interstices capillaires, huilés ou non, varie selon la nature des tissus et les caractères chimiques et physiques des liquides en contact avec eux. Il est dorénavant facile d'imaginer des modèles permettant d'étudier *in vitro*, la perméabilité élective des diverses couches limitantes cellulaires.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la structure des protéines en solution et dans les cellules vivantes.* Note (*) de M. **Henri Lenormant**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Nous avons déjà signalé que les bandes 6,05 et 6,86 μ des protéines natives deutérées sur l'azote ne présentent pas de modifications lorsque ces substances sont mises en solution dans l'eau lourde ([1]). Nous avons pu vérifier depuis par l'étude de nombreuses autres protéines que le phénomène est général. D'autre part, Elliot et Ambrose ([2]) ont montré que, à l'état sec, le spectre des protéines natives était caractéristique de la structure repliée α et que la disparition des particularités cristallographiques

(*) Séance du 30 juin 1952

([1]) H. Lenormant et J. Chouteau, *J. Physiol.*, 42, 1950, p. 640.

([2]) *Proc. Roy. Soc.*, A 205, 1951, p. 47; A 206, 1951, p. 206; A 208, 1951, p. 75.

de cette structure, déterminées par les clichés de rayons X, s'accompagne d'un déplacement des bandes infrarouges.

On peut donc conclure que l'analogie spectrale existant entre l'état sec et l'état dissous correspond au maintien de la structure $\alpha$ en solution. Quelle que soit la configuration exacte que l'on accorde à la structure $\alpha$ : $\alpha$ helix de Pauling [3], ou $\alpha_{II}$ de Mizushima, Shimanoushi et Tsuboi [4] et de Elliot et Ambrose [2], la stabilité de cette structure est assurée par des ponts hydrogènes intramoléculaires. Ces ponts continuent donc d'exister en solution dans l'eau, ce qui *a priori* est inattendu étant donnée la valeur élevée du coefficient diélectrique du solvant.

Lorsqu'une protéine native en solution est chauffée, elle se dénature plus ou moins profondément. Selon les conditions de concentration et de pH, il se produit une coagulation, la formation d'un gel transparent, ou une simple augmentation de la viscosité accompagnée de biréfringence d'écoulement.

Selon Joly et Barbu [5] cette biréfringence indique la formation de longs filaments (4 000 Å) qui paraissent dus à une agrégation moléculaire. En milieu fortement alcalin le phénomène d'agrégation ne se produit pas, bien que la protéine soit manifestement altérée par le chauffage.

Nous avons constaté, de même que Elliot et Ambrose, que le coagulum de dénaturation présente une bande nouvelle à 6,13 $\mu$ qui, ainsi que l'ont démontré ces auteurs, caractérise la structure dépliée $\beta$. Nous avons en outre observé que cette structure n'est pas en rapport direct avec l'insolubilisation et qu'elle existe dans le cas où la dénaturation a provoqué seulement une augmentation de viscosité. Elle survient dans les conditions qui favorisent l'agrégation moléculaire et, de même que celles-ci, ne se manifeste pas en milieu alcalin.

Pour une même protéine, le degré de déplissement de la chaîne peptidique est lié à l'intensité et à la durée du chauffage. Il est exceptionnel qu'il devienne total et reste généralement assez limité, comme l'indique la persistance d'une forte bande à 6,05 $\mu$ caractéristique de la structure $\alpha$. Nos constatations permettent de concilier les deux conceptions qui s'opposent actuellement pour expliquer la dénaturation et qui s'appuient toutes deux sur des arguments indiscutables.

La première conception attribue les caractères des protéines dénaturées au simple fait que la chaîne peptidique s'y trouve plus ou moins complè-

---

(3) L. Pauling et R. B. Corey, *Proc. Nat. Acad. Sc. U.S.A.*, 37, 1951, p. 251, 235, 241, 261.

(4) *Bull. Soc. Chim. Japan*, 23, 1950, p. 176.

(5) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 164; 32, 1950, p. 116; 32, 1950, p. 123.

tement étendue. Dans la seconde hypothèse, on admet qu'il se produit une agrégation des molécules restées globulaires.

Nous pensons que la dénaturation est bien caractérisée par un déplissement de la chaîne peptidique, mais que, sauf cas exceptionnel (celui notamment des protéines des glandes séricigènes de ver à soie), le déplissement n'intéresse que certains segments de la chaîne. Ces segments dépliés, en raison même de leur configuration structurale, ont une forte tendance à s'unir entre eux par des liaisons hydrogènes interchaînes multiples. Si les chaînes ainsi réunies appartiennent à des molécules différentes, il en résulte une agrégation moléculaire fortement cohérente dont chaque unité peut avoir en grande partie conservé la structure $\alpha$.

MICROBIOLOGIE. — *Étude de certains caractères immunologiques chez une souche sensible et des souches résistant à la dihydrostreptomycine de* Salmonella enteritidis var. Danysz. Note (*) de M. **Jacques Servant**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Il peut exister chez les souches de *S. enteritidis* var. *Danysz* résistant à la dihydrostreptomycine (ou à la streptomycine) une structure antigénique *qualitativement* différente de celle de la souche sensible originelle.

Nous avons cultivé, en présence de doses croissantes de Dihydrostreptomycine, des bactéries provenant d'une colonie Smooth de *S. enteritidis* (var. *Danysz*) (cultures en milieu liquide : bouillon de viande, ou sur milieu solide : bouillon de viande gélosé). Nous avons ainsi obtenu des bactéries résistant à des concentrations d'antibiotique allant jusqu'à $2.10^5$ μg/ml.

Nous avons préparé des antisérums, par injection à des lapins de germes vivants provenant : 1° de la souche sensible initiale (souche Di); 2° d'une souche résistant à $10^4$ μg/ml (souche $D.10^4$); 3° d'une souche résistant à $2.10^5$ μg/ml (souche $D.2.10^5$). Nous appelons respectivement ces antisérums : ΣDi, $\Sigma D.10^4$ et $\Sigma D.2.10^5$.

Les anticorps de ces sérums ont été partiellement épuisés par des bactéries sensibles Di vivantes, puis les sérums ont été utilisés pour des tests d'agglutination avec la souche sensible et différentes souches résistantes (37° C, 20 h, germes vivants).

| Souche utilisée. | Antisérum utilisé. | Dilution des antisérums. | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 1/2560. | 1/5120. | 1/10.240. | 1/20.480. |
| D*i* | ΣD*i* | ± | — | — | — |
| $D.10^4$ | ΣD*i* | + | ± | — | — |
| D*i* | $\Sigma D.10^4$ | ± | — | — | — |
| $D.10^4$ | $\Sigma D.10^4$ | + | + | + | + |

(*) Séance du 30 juin 1952.

| Souche utilisée. | Antisérum utilisé. | Dilution des antisérums. 1/3200. | 1/6400. | 1/12.800. | 1/25.600. |
|---|---|---|---|---|---|
| D*i* | Σ'D*i* | + | + | + | ± |
| D.2.10⁵ | Σ'D*i* | + | + | — | — |
| D*i* | ΣD.2.10⁵ | + | — | — | — |
| D.2.10⁵ | ΣD.2.10⁵ | + | + | + | + |

(Nous n'avons utilisé que des germes donnant des suspensions stables en eau physiologique.)

En utilisant des suspensions formolées de germes sensibles ou résistants, nous avons vérifié l'absence d'agglutination H, pour les concentrations en antisérums mises en œuvre dans nos essais (antisérums préalablement épuisés par la souche sensible). Les différences sérologiques observées ne semblent donc pas dues à des modifications des antigènes H. D'autre part, ces différences s'atténuent ou disparaissent si l'on opère à 52° C, ou avec des germes traités par l'alcool à 50 % (agglutination o).

Par ailleurs, nous n'avons observé aucune différence sérologique entre la souche sensible et deux souches résistant seulement à 100 µg/ml d'antibiotique. Il en fut de même dans quelques cas pour certaines souches résistant à $10^4$ µg/ml. Par contre, toutes nos souches résistant à $10^5$ ou $2.10^5$ µg/ml (ainsi qu'une souche résistant à $10^5$ µg obtenue par cultures en présence de streptomycine), ont manifesté de nettes différences par rapport à la souche sensible. Il semble donc que les particularités sérologiques observées soient d'autant plus nettes que la résistance des souches est plus grande.

Les souches résistantes que nous avons étudiées n'étaient ni muqueuses ni coccoïdes; le phénomène que nous constatons ne doit donc pas être rapproché de celui observé par Stublefield [1], qui comparait une forme muqueuse coccoïde résistante à des formes en bâtonnets, non muqueuses, sensibles et résistantes, d'*Escherichia coli*.

La séance est levée à 16 h 10 m.

L. B.

---

(1) *J. Bact.*, 54, 1947, p. 569.

## *ERRATA*

(*Comptes rendus* du 16 juin 1952.)

Note présentée le même jour, de M. *Jacques Nicolle* et M^lle^ *Yvonne Joyeux*, Vitesses de croissance de plusieurs espèces bactériennes utilisant les pentoses comme source de carbone :

Page 2496, légende de la figure 2, 2^e^ ligne, *au lieu de* 5, *l*(—) xylose, *lire* 5, *d*(—) lyxose.